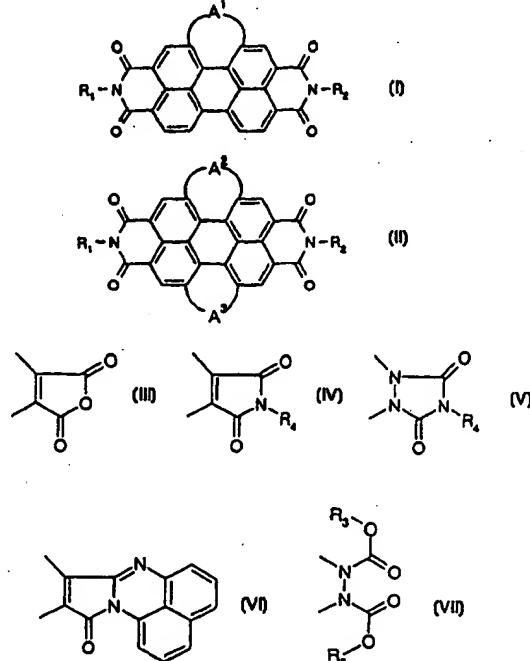




(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  C07D 471/22, C09B 5/62		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/23446  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 2000 (27.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07614			(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Oktober 1999 (11.10.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 48 555.7 21. Oktober 1998 (21.10.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).			
(72) Erfinder; und			Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGHALS, Heinz [DE/DE]; Eichendorffstrasse 40, D-85521 Ottobrunn (DE). KIRNER, Susanne [DE/DE]; Rümannstrasse 53, D-80804 München (DE). BLANKE, Patrick [DE/DE]; Günteringer Strasse 20, D-82229 Seefeld (DE). SPECKBACHER, Markus [DE/DE]; Bahnstrasse 12, D-84562 Mettenheim-Hart (DE).			Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
(74) Anwalt: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).			
(54) Title: CORE-EXTENDED PERYLENE BISIMIDES			
(54) Bezeichnung: KERNERWEITERTE PERYLENBISIMIDE			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to core-extended perylene bisimides of formula (I) and (II), wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently represent unsubstituted or substituted C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>cycloalkyl or C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aryl and A<sup>1</sup> and A<sup>3</sup> independently represent -S-, -S-S-, -CH=CH-, R<sup>3</sup>OOC-C(-)-C(-)-COOR<sup>3</sup>, -N=N- or -N(R<sup>4</sup>)- or a compound selected from the group consisting of organic radicals of formulae (III), (IV), (V), (VI) and (VII), wherein R<sup>3</sup> represents hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>cycloalkyl, and R<sup>4</sup> represents unsubstituted or substituted C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>cycloalkyl, phenyl, benzyl, -CO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, -CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl carboxylic acid-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl)-ester and A<sup>2</sup> represents a compound having formulae (III), (IV) or (V), in addition to intermediate products for the production of the compounds. The invention also relates to a method for producing said intermediate products and to a method for the production of compounds (I) and (II) as well as to their uses as colorants.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Kernerweitere Perylenbisimide der allgemeinen Formeln (I) und (II), worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl, oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>Aryl stehen, und A<sup>1</sup> und A<sup>3</sup> unabhängig voneinander für -S-, -S-S-, -CH=CH-, R<sup>3</sup>OOC-C(-)-C(-)-COOR<sup>3</sup>, -N=N- oder -N(R<sup>4</sup>)- steht, oder für eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den organischen Resten der Formeln (III), (IV), (V), (VI) und (VII), worin R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl, und R<sup>4</sup> für unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, -CO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl, -CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkylcarbonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)-Ester stehen, und A<sup>2</sup> für eine Verbindung der Formeln (III), (IV) oder (V) steht, des weiteren Zwischenprodukte zur Herstellung der Verbindungen (I) und (II) sowie Verfahren zur Herstellung dieser Zwischenprodukte als auch Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) und (II), sowie deren Verwendung als Fluoreszenzfarbstoff.</p>			
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  C07D 471/22, C09B 5/62		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/23446  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 2000 (27.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07614			(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Oktober 1999 (11.10.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 48 555.7 21. Oktober 1998 (21.10.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).			
(72) Erfinder; und			Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGHALS, Heinz [DE/DE]; Eichendorffstrasse 40, D-85521 Ottobrunn (DE). KIRNER, Susanne [DE/DE]; Rümannstrasse 53, D-80804 München (DE). BLANKE, Patrick [DE/DE]; Günteringer Strasse 20, D-82229 Seefeld (DE). SPECKBACHER, Markus [DE/DE]; Bahnstrasse 12, D-84562 Mettenheim-Hart (DE).			Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
(74) Anwalt: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).			
(54) Title: CORE-EXTENDED PERYLENE BISIMIDES			
(54) Bezeichnung: KERNERWEITERTE PERYLENBISIMIDE			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to core-extended perylene bisimides of formula (I) and (II), wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently represent unsubstituted or substituted C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>cycloalkyl or C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>aryl and A<sup>1</sup> and A<sup>3</sup> independently represent -S-, -S-S-, -CH=CH-, R<sup>3</sup>OOC-C(-)-C(-)-COOR<sup>3</sup>, -N=N- or -N(R<sup>4</sup>)- or a compound selected from the group consisting of organic radicals of formulae (III), (IV), (V), (VI) and (VII), wherein R<sup>3</sup> represents hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>cycloalkyl, and R<sup>4</sup> represents unsubstituted or substituted C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>cycloalkyl, phenyl, benzyl, -CO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, -CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl carboxylic acid-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl)-ester and A<sup>2</sup> represents a compound having formulae (III), (IV) or (V), in addition to intermediate products for the production of the compounds. The invention also relates to a method for producing said intermediate products and to a method for the production of compounds (I) and (II) as well as to their uses as colorants.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Kernerweitere Perylenbisimide der allgemeinen Formeln (I) und (II), worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl, oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>Aryl stehen, und A<sup>1</sup> und A<sup>3</sup> unabhängig voneinander für -S-, -S-S-, -CH=CH-, R<sup>3</sup>OOC-C(-)-C(-)-COOR<sup>3</sup>, -N=N- oder -N(R<sup>4</sup>)- steht, oder für eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den organischen Resten der Formeln (III), (IV), (V), (VI) und (VII), worin R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl, und R<sup>4</sup> für unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, -CO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl, -CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkylcarbonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)-Ester stehen, und A<sup>2</sup> für eine Verbindung der Formeln (III), (IV) oder (V) steht, des weiteren Zwischenprodukte zur Herstellung der Verbindungen (I) und (II) sowie Verfahren zur Herstellung dieser Zwischenprodukte als auch Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) und (II), sowie deren Verwendung als Fluoreszenzfarbstoff.</p>			



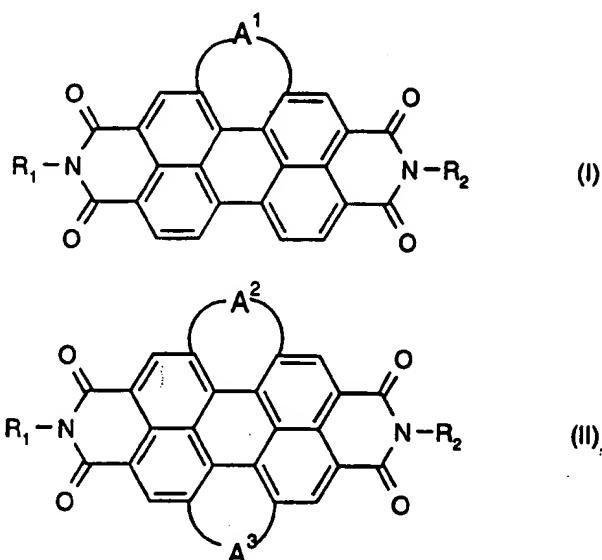
**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Kernerweiterte Polyimide

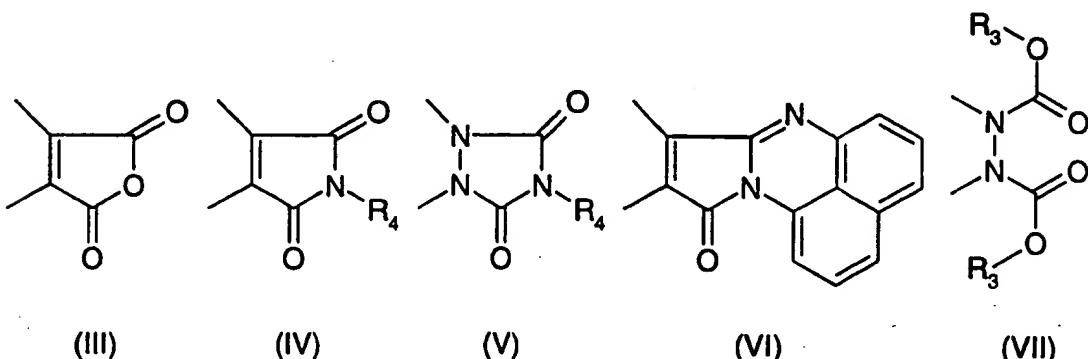
Die vorliegende Erfindung betrifft kernerweiterte Perylenbisimide der allgemeinen Formeln (I) und (II)



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl, oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>Aryl stehen, und

A<sup>1</sup> und A<sup>3</sup> unabhängig voneinander für -S-, -S-S-, -CH=CH-, R<sup>3</sup>OOC-C(-)=C(-)-COOR<sup>3</sup>, -N=N- oder -N(R<sup>4</sup>)- steht, oder für eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den organischen Resten der Formeln (III), (IV), (V), (VI) und (VII)



worin

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl,

$R^4$  für unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_{24}$ Alkyl,  $C_1$ - $C_{24}$ Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, -CO- $C_1$ - $C_4$ Alkyl, -CO- $C_6H_5$  oder  $C_1$ - $C_4$ Alkylcarbonsäur -( $C_1$ - $C_4$ Alkyl)-Ester stehen, und  $A^2$  für eine Verbindung der Formeln (III), (IV) oder (V) steht, des weiteren Zwischenprodukte zur Herstellung der Verbindungen (I) und (II) sowie Verfahren zur Herstellung dieser Zwischenprodukte als auch Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) und (II) sowie deren Verwendung als Farbmittel.

Perylene sind bekanntermassen (siehe Heterocycles, Vol. 40, No. 1, (1995) 477-500) photostabile Fluoreszenzfarbstoffe, die sich häufig durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auszeichnen. Nachteilig ist allerdings, dass Perylene im wässrigen Medien wenig löslich sind.

In Chem. Ztg. (1975), 99, 92-93 werden unter anderem durch Diels-Alder-Reaktion von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion mit Perylenen zugängliche kernerweiterte Perylene beschrieben, die Absorptionen bei 600 nm aufweisen können.

Weitere Diels-Alder-Reaktionen an Perylenen sind in Heterocycles, Vol. 40, No. 1, 1995 beschrieben. In J. Org. Chem. USSR, (1986), 22, 943-946 ist die Herstellung von Thio- und Dithio-cyclischen Derivaten der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure beschrieben. Des weiteren ist in J. Org. Chem. USSR, (1980), 16, 762-7 ein Verfahren zur Herstellung von Stickstoff-cyclischen Derivaten der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure beschrieben.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, weitere kernerweiterte Perylene, insbesondere kernerweiterte Perylenbisimide bereitzustellen, die bevorzugt als Fluoreszenzfarbmittel gute Hitze- und Lichthechtheit besitzen, des weiteren sollten Perylene, die sich als NIR-Farbstoffe oder Fluoreszenzmarker eignen, zur Verfügung gestellt werden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten kernerweiterten Perylenbisimide der allgemeinen Formeln (I) und (II) gefunden.

$C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl bedeutet beispielsweise Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, sek.-, tert.-Butyl, n-, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl oder Tetracosyl, vorzugsweise 1-( $C_1$ - $C_9$ Alkyl)- $C_2$ - $C_{10}$ Alkyl wie

1-Methyl-ethyl, 1-Ethyl-n-propyl, 1-n-Propyl-n-butyl, 1-n-Butyl-n-pentyl, 1-n-Hexyl-1-n-heptyl, 1-n-Heptyl-1-n-octyl, 1-n-Octyl-1-n-nonyl, 1-n-Nonyl-1-n-decyl, oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, sek.-, tert.-Butyl, n-, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl und besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, sek.- oder tert.-Butyl.

C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub>-Cycloalkyl steht beispielsweise für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl, Cyclododecyl, Cyclotridecyl oder Cyclotetradecyl, vorzugsweise für C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formeln (I) und (II) sind solche, in denen R<sub>1</sub> und/oder R<sub>2</sub> einen sekundären Alkylrest bedeuten wie 1-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>Alkyl)-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>Alkyl, insbesondere solche, in denen der Rest R<sub>1</sub> eine sogenannte "Schwalbenschwanz-Struktur" aufweist wie 1-Methyl-ethyl, 1-Ethyl-n-propyl, 1-n-Propyl-n-butyl, 1-n-Butyl-n-pentyl, 1-n-Hexyl-1-heptyl, 1-n-Heptyl-1-n-octyl, 1-n-Octyl-1-n-nonyl, 1-n-Nonyl-1-n-decyl, oder einen aromatischen Rest, insbesondere Phenylrest, ganz besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylsubstituiertes Phenyl wie 2,6-Di-tert.-butylphenyl und 2,5-Di-tert.-butylphenyl.

C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>Aryl bedeutet beispielsweise Phenyl oder 1- oder 2-Naphthyl, insbesondere Phenyl.

-CO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl steht für -CO-Methyl, -CO-Ethyl, -CO-n-Propyl, -CO-i-Propyl, -CO-n-, -i-, -sek.- oder -tert.-Butyl.

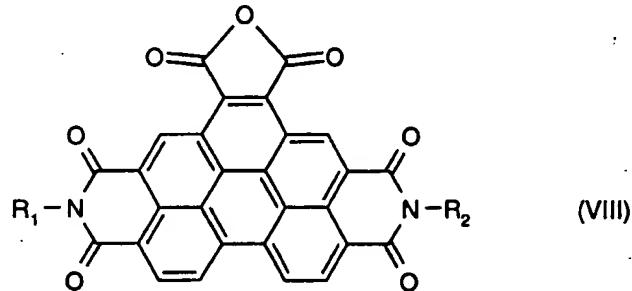
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkylcarbonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)-Ester steht beispielsweise für Methylcarbonsäure-methylester, Methylcarbonsäureethylester, Methylcarbonsäure-n-propylester, Methylcarbonsäure-i-propylester, Methylcarbonsäure-n-butylester oder Methylcarbonsäure-i-butylester, Methylcarbonsäure-sek.-butylester oder Methylcarbonsäure-tert.-butylester sowie Ethylcarbonsäuremethylester, Ethylcarbonsäureethylester, Ethylcarbonsäure-n-propylester, Ethylcarbonsäure-i-propylester, Ethylcarbonsäure-n-butylester Ethylcarbonsäure-sek.-butylester oder Ethylcarbonsäure-tert.-butylester, n-Propylcarbonsäuremethylester oder n-Butylcarbonsäuremethylester.

Hal steht beispielsweise für Halogenid und bedeutet Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid.

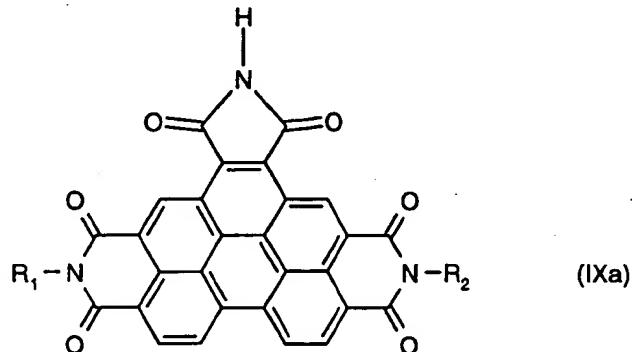
Besonders bevorzugte Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind solche, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für 1-n-Hexyl-1-heptyl, 2,5-Di-tert.-butylphenyl, 1-Nonyl-1-decyl- oder 1-n-Butyl-n-pentyl stehen, ganz besonders bevorzugt steht R<sup>2</sup> für R<sup>1</sup>.

Ganz besonders bevorzugt sind Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide der allgemeinen Formeln (I) und (II), worin A<sup>1</sup> für -S-, NR<sup>4</sup>, -CH=CH-, R<sup>3</sup>OOC-C(-)=C(-)-COOR<sup>3</sup>, oder eine Verbindung der Formeln (III), (IV), (V), (VI), (VII) stehen sowie A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> für einen organischen Rest der Formel (V) oder A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> unabhängig voneinander für einen organischen Rest der Formeln (III), (IV) oder (V).

Bevorzugte Perylene der vorliegenden Erfindung sind die untenstehenden Verbindungen der Formeln (VIII) bis (XX), worin besonders bevorzugt R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für 1-Hexyl-1-heptyl, 2,5-Di-tert.-butylphenyl, 1-Nonyl-1-decyl- oder 1-Butyl-pentyl stehen,

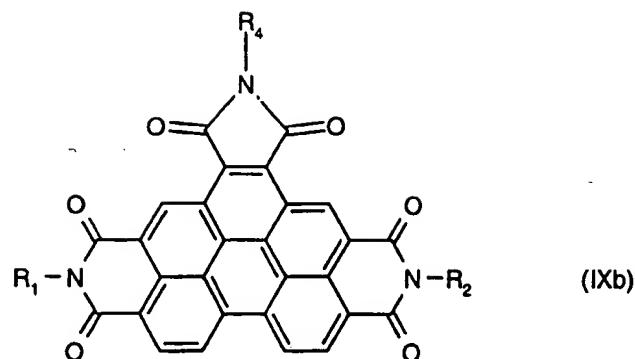


ganz besonders bevorzugt R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in (VIII) für 1-n-Hexyl-1-heptyl, 2,5-Di-tert.-butylphenyl oder 1-Butyl-pentyl stehen, und



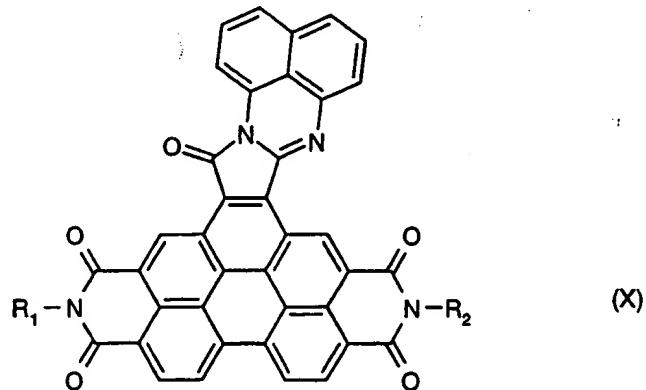
worin ganz besonders bevorzugt R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für 1-n-Hexyl-1-heptyl, und

- 5 -



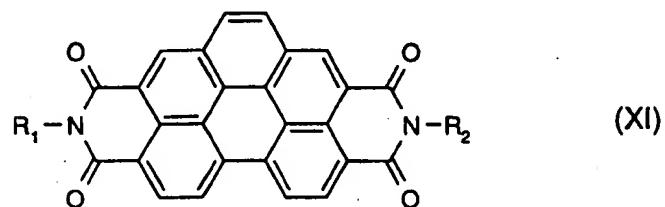
worin bevorzugt

$R^4$  für unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl, Phenyl, und  
besonders bevorzugt für Cyclohexyl, 2,5-Di-tert.-butylphenyl, und  
 $R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl stehen, und



worin

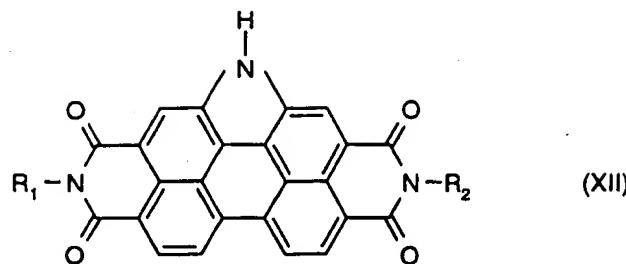
$R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl stehen, und



worin

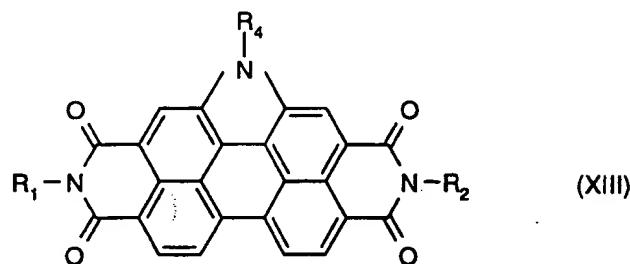
$R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl stehen, und

- 6 -



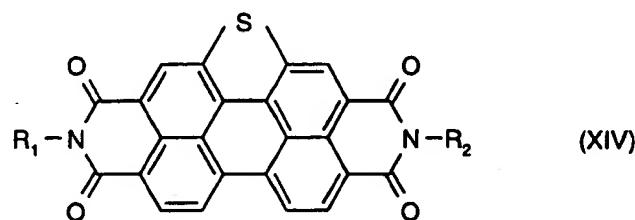
worin

$R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl, 2,5-Di-tert.-butylphenyl oder 1-n-Butyl-n-pentyl stehen, und



worin bevorzugt

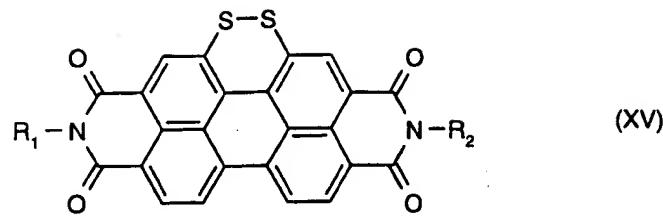
$R^4$  für unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1-C_{24}$ Alkyl, Phenyl, Benzyl, -CO- $C_1-C_4$ Alkyl, -CO- $C_6H_5$  oder  $C_1-C_4$ Alkylcarbonsäure-( $C_1-C_4$ Alkyl)-Ester, und besonders bevorzugt für  $C_1-C_4$ Alkyl, insbesondere Methyl, Benzyl, - $CH_2COOC_2H_5$ , -COCH<sub>3</sub>, -CO-Phenyl, steht, und  $R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl, 2,5-Di-tert.-butylphenyl oder 1-n-Butyl-n-pentyl stehen, und



worin

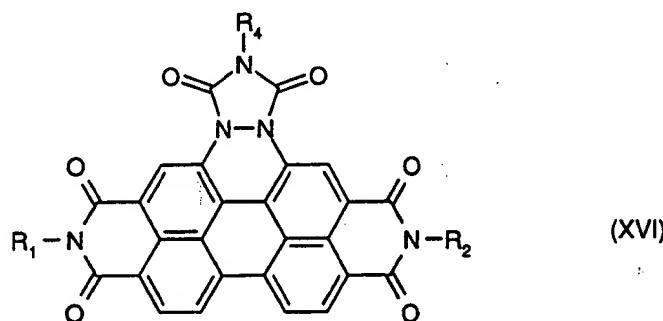
$R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl, 2,5-Di-tert.-butylphenyl oder 1-n-Butyl-n-pentyl stehen, und

- 7 -



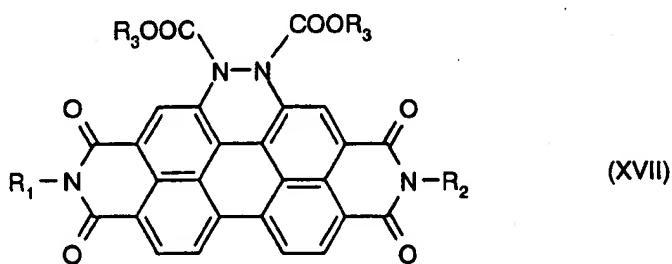
worin

$R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl, 2,5-Di-tert.-butylphenyl oder 1-n-Butyl-n-pentyl stehen, und



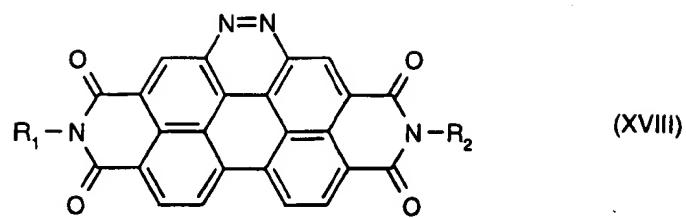
worin

besonders bevorzugt

 $R^4$  für substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl steht, und $R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl stehen, und

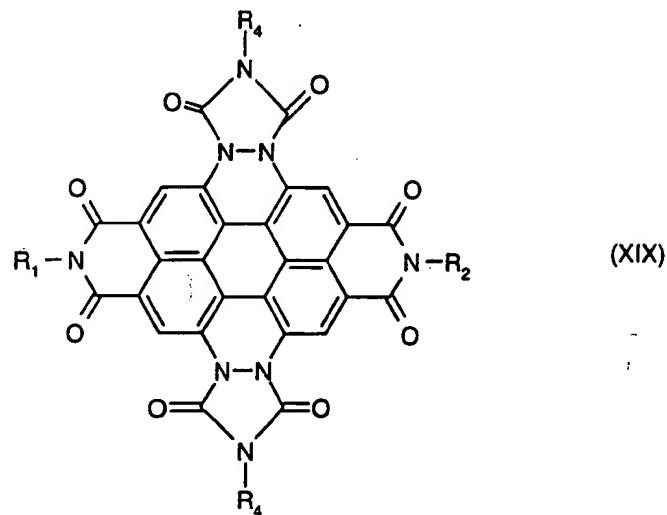
worin bevorzugt

 $R^3$  für  $C_1$ - $C_4$ Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, steht, und $R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl stehen, und



worin

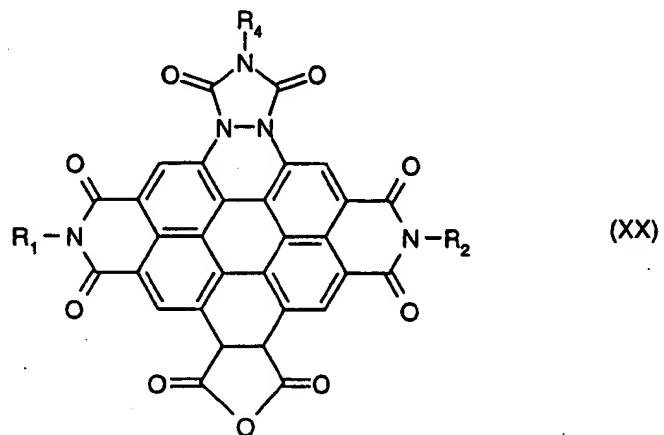
$R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl stehen, und



worin besonders bevorzugt

$R^4$  für Phenyl steht, und

$R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl stehen, und



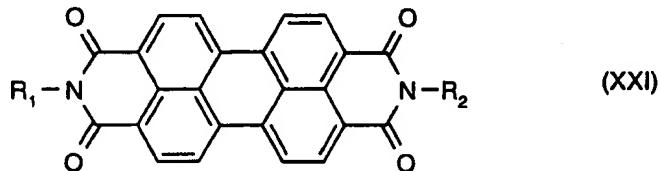
worin besonders bevorzugt

$R^4$  für Phenyl steht, und

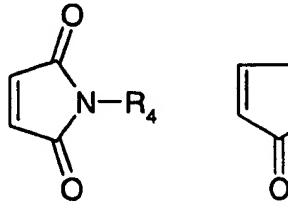
$R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-n-Hexyl-1-heptyl stehen.

Die erfindungsgemässen Perylenbisimide (I), worin A<sup>1</sup> für A<sup>4</sup> steht, worin A<sup>4</sup> für eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den organischen Resten der Formeln (III), (IV), (V) und (VII) steht, und Perylenbisimide (II), worin A<sup>2</sup> für A<sup>5</sup> steht, worin A<sup>5</sup> für eine Verbindung der Formeln (III) oder (V) steht, und A<sup>1</sup> für A<sup>6</sup> steht, worin A<sup>6</sup> für eine Verbindung der Formel (V) steht, erhält man bevorzugt durch Diels-Alder-Reaktionen, wie sie in J.Chem.Soc. (1957), 96, 5616-4619 beschrieben sind.

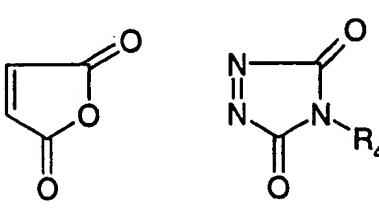
Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden (I), worin A<sup>1</sup> für A<sup>4</sup> steht, worin A<sup>4</sup> für eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den organischen Resten der Formeln (III), (IV), (V), (VII) und -N=N-, steht, durch Diels-Alder Reaktion eines Dien mit einem Dienophil bei erhöhter Temperatur, indem man als Dien Perylenbisimide der Formel (XXI)



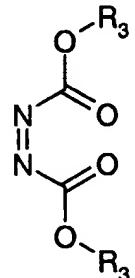
und als Dienophil eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Verbindungen der Formeln (XXII), (XXIII) und (XXIV)



XXII



(XXIIa)



(XXIV)

zur Reaktion bringt.

Die Reihenfolge der Zugabe der Ausgangsstoffe (XXI) und (XXII), (XXI) und (XXIIa), oder (XXI) und (XXIII), oder (XXI) und (XXIV) spielt in der Regel keine Rolle. Es hat sich

allerdings als vorteilhaft erwiesen, zunächst eine Verbindung der Formel (XXII), (XXIIa), (XXIII) oder (XXIV) vorzulegen und anschliessend die Verbindung (XXI) zu zugeben.

Die Verbindungen der Formeln (XXII), (XXIIa), (XXIII) oder (XXIV) setzt man in der Regel im Überschuss ein, bevorzugt in einem Molverhältnis der Verbindungen (XXII):(XXI), (XXIIa):(XXI), (XXIII):(XXI) oder (XXIV):(XXI) im Bereich von 1,1:1 bis 20:1, besonders bevorzugt von 1,3:1 bis 15:1.

Vorzugsweise nimmt man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 80 bis 200°C, besonders bevorzugt von 100 bis 150°C vor. Der Erfolg der Umsetzung ist nach bisherigen Beobachtungen nicht von der Wahl des Druckbereiches abhängig. Der Einfachheit halber führt man üblicherweise die Umsetzung bei Atmosphärendruck durch, jedoch können auch Drücke im Bereich von 10 kPa bis 10 MPa gewählt werden. Die Reaktionszeiten wählt man, je nach gewählter Reaktionstemperatur, bevorzugt im Bereich von 1 h bis 4 Wochen, besonders bevorzugt im Bereich von einem Tag bis 4 Wochen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel dipolar-aprotische Lösungsmittel wie Acetonitril, Benzonitril, N,N'-Dimethylformamid, N,N'-Dimethylacetamid, Nitrobenzol, N-Methylpyrrolidon, gewünschtenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Trichlorethan, Dichlorethan, Trichlormethan, Dichlormethan, oder Cycloalkane wie Cyclohexan, Cycloheptan oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische wie Benzin (als Gemisch verschiedener, im wesentlichen aliphatischer Kohlenwasserstoffe), oder unsubstituiertes oder mit Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzol wie Toluol, Xylol, Anisol oder Chlorbenzol, sowie Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, EtOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (z.B. als Cellosolve® von Fluka im Handel) oder Glykolether wie Ethylenglycolmethylether, Ethylenglycolethylether, Diethylenglycolmonomethylether oder Diethylenglycolmonoethylether, oder stickstoffhaltige Lösungsmittel wie Pyridin, Triethylamin, Picolin oder Chinolin sowie ketogruppenhaltige Lösungsmittel wie Aceton oder Methylethylketon in Betracht. Die oben erwähnten Lösungsmittel können auch als Mischungen untereinander verwendet werden.

Das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zur Summe der Reaktanden liegt üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 10 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens bringt man eine Verbindung der Formel (XXII), (XXIIa), (XXIII) oder (XXIV), vorzugsweise der Formel (XXII), mit der Verbindung (XXI) zur Reaktion.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Umsetzung in einer Schutzgasatmosphäre vor. Bevorzugte Schutzgase sind beispielsweise Stickstoff und die Edelgase wie Helium oder Argon.

Als äusserst vorteilhaft hat es sich des weiteren erwiesen, das erfindungsgemässen Verfahren in Gegenwart eines Oxidationsmittels zur Rearomatisierung des Additionsproduktes, beispielsweise para-Chloranil, durchzuführen.

Die Perylenbisimide der Formel (XXI) sind bekannt oder können nach bekannten Methoden wie in Heterocycles (1995), 40, 477-500 beschrieben, hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung eines Perylenbisanhydrids mit einem primären Amin zu einem Perylenbisimid,

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden (II), worin A<sup>2</sup> für einen organischen Rest der Formeln (III), (IV) oder (V) und A<sup>1</sup> für (V) steht, durch Diels-Alder Reaktion eines Dien mit einem Dienophil bei erhöhter Temperatur, indem man Perylenbisimide der Formel (XXI) mit einer Verbindung der Formel (XXII), (XXIIa), (XXIII), oder (XXIV), oder Perylenbisimide der Formel (XVI) mit Verbindungen der Formeln (XXII), (XXIIa) oder (XXIII) zur Reaktion bringt.

Die Reaktionsparameter entsprechen in der Regel denen in der weiter oben beschriebenen Diels-Alder-Reaktion.

Die Verbindungen der Formeln (XXII), (XXIIa), (XXIII) und (XXIV) setzt man in der Regel im Überschuss, bevorzugt in einem Molverhältnis der Verbindungen ((XXII), bzw. (XXIIa), bzw. (XXIII), bzw. XXIV)):( (XXI) bzw. (XVI)) in einem Bereich von 2,1:1 bis 50:1, besonders bevorzugt von 1,3:1 bis 15:1 ein.

Die Reihenfolge der Zugabe der Ausgangsstoffe (XXI), (XXII), (XXIIa), (XXIII) oder (XXIV) spielt in der Regel keine Rolle. Es hat sich allerdings als vorteilhaft erwiesen, zunächst die Verbindung der Formel (XXI) vorzulegen und anschliessend die Verbindungen (XXII), (XXIIa), (XXIII) oder (XXIV) zu zugeben.

Die nach den erfindungsgemäßen Diels-Alder-Reaktionen hergestellten Perylenbisimide (I) und (II) können nach üblichen Methoden wie durch Chromatographie, insbesondere Säulenchromatographie, oder Kristallisation, besonders bevorzugt durch extraktive Umkristallisation (z.B. analog zu der in Chem. Ber. 118 (1985) 4641-4645 beschriebenen Methode) gereinigt und isoliert werden.

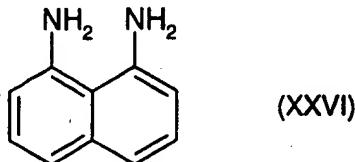
In der Regel lassen sich die Perylenbisimide (I) und (II) nach der Reinigung und Isolierung direkt für weitere Umsetzungen verwenden.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden der Formeln (IXa), (IXb) oder (X), indem man die Verbindung der Formel (VIII) mit

a)  $\text{NH}_3$ , oder Amidoschwefelsäure, oder

b) einem primären Amin der Formel (XXV)  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^4$ , oder

c) einem primären Diamin der Formel (XXVI)



zur Reaktion bringt.

Das Amin (XXV) oder (XXVI) oder  $\text{NH}_3$  oder Amidoschwefelsäure setzt man in der Regel im Überschuss, bevorzugt in einem Molverhältnis des Perylenbisimids (I) zu (XXV) oder (XXVI) oder  $\text{NH}_3$  oder Amidoschwefelsäure in einem Bereich von 1:1,1 bis 1:20, besonders bevorzugt im Bereich von 1:1,3 bis 1:15 ein.

Vorzugsweise nimmt man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 80 bis 200°C vor. Der Erfolg der Umsetzung ist nach bisherigen Beobachtungen nicht von der Wahl des Druckbereiches abhängig. Der Einfachheit halber führt man üblicherweise die Umsetzung bei Atmosphärendruck durch, jedoch können auch Drücke im Bereich von 10 kPa bis 10 MPa gewählt werden. Die Reaktionszeiten wählt man, je nach gewählter Reaktionstemperatur, bevorzugt im Bereich von 1 h bis 40 h, besonders bevorzugt im Bereich von 2 h bis 25 h.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel die oben erwähnten in Frage. Besonders bevorzugt sind stickstoffhaltige Lösungsmittel, insbesondere Chinolin sowie halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Trichlormethan.

Das Gewichtsverhältnis der Summe der Reaktanden zum Lösungsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 100 bis 0,001 Gew.-%, bevorzugt von 50:0,001 Gew.-%.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Umsetzung in Gegenwart von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Trichlormethan.

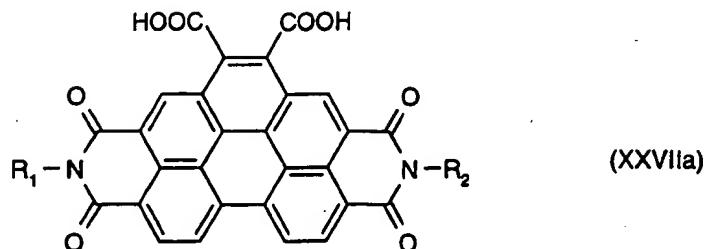
Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Umsetzung in Gegenwart von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Trifluoressigsäure in Trichlormethan.

Das Molverhältnis von DCC zur Verbindung (VIII) liegt üblicherweise im Bereich von 20:1 bis 1:1, bevorzugt von 15:1 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10:1 bis 1:1.

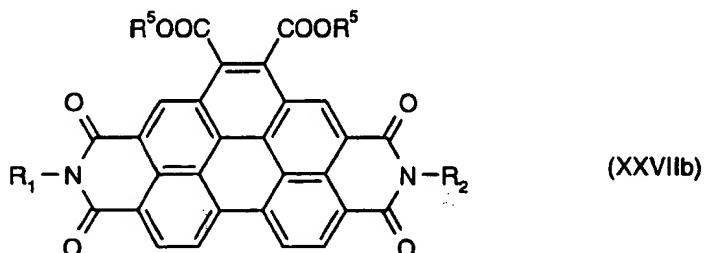
Das Molverhältnis von Trifluoressigsäure zur Verbindung (VIII) liegt üblicherweise im Bereich von 0,0001:100 bis 0,1: 10.

In einer bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Umsetzung in einer Schutzgasatmosphäre vor. Bevorzugte Schutzgase sind beispielsweise Stickstoff und die Edelgase wie Helium oder Argon.

Des Weiteren wurde gefunden, dass sich die Verbindung (VIII) in ein Dicarbonsäurediivat (XXVIIa)



und durch Veresterung in den Dicarbonsäureester der Formel (XXVIIb)



worin R<sup>5</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl steht, überführen lässt.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (XXVIIa) durch Hydrolyse eines Anhydrids, indem man als Anhydrid die Verbindung (VIII) einsetzt und diese mit einer Säure oder einer Base, bevorzugt in wässrigem Milieu, zur Reaktion bringt.

Die Hydrolyse von Anhydriden ist bekannt und beispielsweise in Survey of Organic Syntheses, von Calvin A. Buehler und Donald E. Pearson, Wiley-Interscience, USA, (1970) beschrieben.

Vorzugsweise nimmt man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen im Bereich von -10 bis 200°C, besonders bevorzugt von 0 bis 150°C vor. Der Erfolg der Umsetzung ist nach bisherigen Beobachtungen nicht von der Wahl des Druckbereiches abhängig. Der Einfachheit halber führt man üblicherweise die Umsetzung bei Atmosphärendruck durch, jedoch können auch Drücke im Bereich von 10 kPa bis 10 MPa gewählt werden. Die Reaktionszeiten wählt man, je nach gewählter Reaktionstemperatur, bevorzugt im Bereich von 1 h bis 24 h.

Als Säure kann man beispielsweise eine anorganische Säure wie Salzsäure, Schwefelsäure, Lewis-Säuren wie Bortrifluorid oder organische Säuren wie Methansulfonsäuren, Ameisensäure oder para-Toluolsulfonsäure einsetzen.

Als Basen kann man beispielsweise Alkalimetallalkoholate wie Natrium- oder Kaliummethylat oder Natrium- oder Kaliummethylat sowie Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat wie Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat sowie Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, insbesondere Kaliumhydroxidpulver (85 Gew.-% Kaliumhydroxid und 15 Gew.-% Wasser), des weiteren Lithiumaluminiumhydrid, Kalium-tert.-butylat, Triethylamin, Aluminiumalkoxid sowie nicht-nucleophile Basen wie 1,8-Diazabicycl[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,5-Diazabicycl[4.3.0]non-5-en ((DBN) oder N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) verwenden.

Die Säure oder Base setzt man in der Regel in einem Molverhältnis der Säure oder Base zur Verbindung (VIII) im Bereich von 0,1:1 bis 20:1 ein.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel die oben genannten in Betracht.

Das Gewichtsverhältnis von Summe der Reaktanden zum Lösungsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 10 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Umsetzung in einer Schutzgasatmosphäre vor. Bevorzugte Schutzgase sind beispielsweise Stickstoff und die Edelgase wie Helium oder Argon.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diester-Derivaten (XXVIIb) durch Veresterung einer Dicarbonsäure, indem man Verbindungen der Formel (XXVIIa), mit einem Alkohol der Formel (XXVIII), HO-R<sup>5</sup>, oder einem Alkylhalogenid der Formel (XXIX), Hal-R<sup>5</sup>, in Gegenwart einer Säure oder einer Base zur Reaktion bringt.

Als Basen und Säuren sind die oben aufgeführten geeignet.

Methoden zur Veresterung von Carbonsäuren sind bekannt, und beispielsweise in Survey of Organic Synthesis, (1970) beschrieben.

Eine besondere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Umsetzung mit einer Base. Insbesondere nicht-nucleophile Basen haben sich als vorteilhaft erwiesen.

In der Regel liegt das Molverhältnis von Base zur Verbindung (XVIIa) im Bereich von 100:1 bis 1:100, bevorzugt im Bereich von 20:1 bis 1:20.

Das Molverhältnis des Alkylhalogenids zur Base liegt in der Regel im Bereich von 5:1 bis 1:5, bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 1:2.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die erfindungsgemäße Reaktion in Gegenwart von Lösungsmitteln durchzuführen. Geeignete Lösungsmittel sind die oben aufgeführten.

In der Regel wird das Lösungsmittel in einer solchen Menge eingesetzt, die ausreicht, um die Verbindung (XVIIa) lösen.

Ferner wurde gefunden, dass sich die Dicarbonsäurederivate (XVIIa) und Anhydride der Formel (VIII) decarboxylieren lassen.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Perylenbisimide der Formel (XI), durch Decarboxylierung einer Dicarbonsäure oder eines Anhydrids mit Kupfer oder einer kupferhaltigen Verbindung, indem man die Verbindung der Formeln (XXVIIa) oder (VIII) in Gegenwart eines Lösungsmittels zur Reaktion bringt.

Die Decarboxylierung von Carbonsäuren kann bekanntermassen mit Kupfer in Gegenwart von Chinolin durchgeführt werden (siehe Survey of Organic Synthesis, (1970), 144, 145).

Kupfer steht beispielsweise für Kupferpulver und als kupferhaltig Verbindungen kann man Cu(I)- oder Cu(II)-Salze, bevorzugt Kupfer(I)- oder -(II)-oxid, Kupferchromit oder Kupfersulfat, einsetzen, bevorzugt verwendet man Kupferpulver.

Kupfer oder eine kupferhaltige Verbindung setzt man in der Regel im Überschuß ein. Bevorzugt liegt das Molverhältnis des Kupfers (ebenso Kupfer-Äquivalent in kupferhaltigen Verbindungen) zur Verbindung der Formel (XVIIa) oder (VIII) im Bereich von 1,1:1 bis 20:1, besonders bevorzugt im Bereich von 1,3:1 bis 15:1.

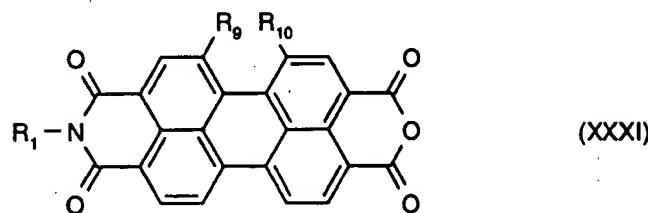
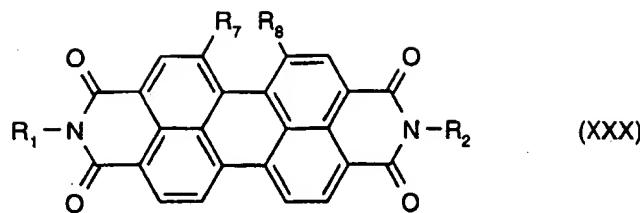
Vorzugsweise nimmt man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 80 bis 200°C, besonders bevorzugt von 120 bis 180°C vor. Der Erfolg der Umsetzung ist nach bisherigen Beobachtungen nicht von der Wahl des Druckbereiches abhängig. Der Einfachheit halber führt man üblicherweise die Umsetzung bei Atmosphärendruck durch, jedoch können auch Drücke im Bereich von 10 kPa bis 10 MPa gewählt werden. Die Reaktionszeiten wählt man, je nach gewählter Reaktionstemperatur, bevorzugt im Bereich von 1 h bis 48 h, besonders bevorzugt im Bereich von einem 1 h bis 10 h.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel die weiter oben bei dem Verfahren zur Herstellung von Verbindung der Formel (VIII) genannten in Frage. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind stickstoffhaltige Lösungsmittel, und insbesondere bevorzugt sind Chinolin und 3-Picolin.

Das Gewichtsverhältnis von Summe der Reaktanden zum Lösungsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 10 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Umsetzung in einer Schutzgasatmosphäre vor. Bevorzugte Schutzgase sind beispielsweise Stickstoff und die Edelgase wie Helium oder Argon.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Perylenbisimide der Formel (XXX) und Perylen-monoanhydrid-monoimide der Formel (XXXI)



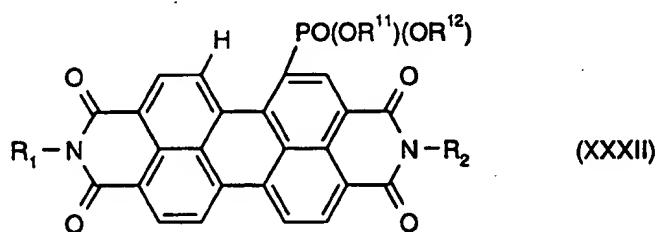
worin

$R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $NO_2$ ,  $PO(OR^{11})(OR^{12})$ ,  $Br$ ,  $NH_2$  oder  $N(R^{11}R^2)_2$ , worin

$R^{11}$  und  $R^{12}$  unabhängig voneinander für einen unter  $R^2$  genannten Rest stehen, und und

$R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $NO_2$ ,  $NH_2$  oder  $N(R^{11}R^2)_2$  stehen.

Besonders bevorzugt sind substituierte Perylenbisimide der Formeln (XXXII) bis (XXXIX), worin besonders bevorzugt  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für 1-n-Hexyl-1-heptyl, 2,5-Di-tert.-butylphenyl, 1-Nonyl-1-decyl- oder 1-n-Butyl-n-pentyl stehen,

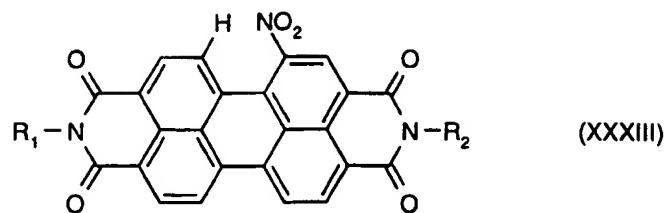


und worin bevorzugt

$R^{12}$  und  $R^{11}$  für unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_4$ Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl stehen, und

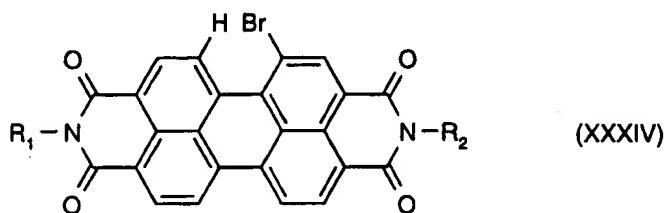
worin  $R^1$  und  $R^2$  ganz besonders bevorzugt für 1-Hexyl-1-heptyl oder 1-Butyl-pentyl, und

- 19 -



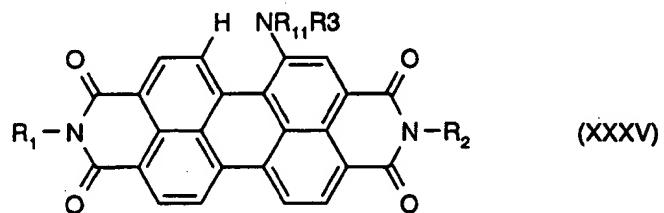
und

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ganz besonders bevorzugt für 1-Hexyl-1-heptyl, 2,5-Di-tert.-butylphenyl oder 1-Butyl-pentyl, und

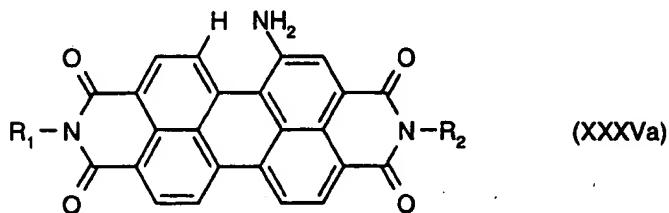


und

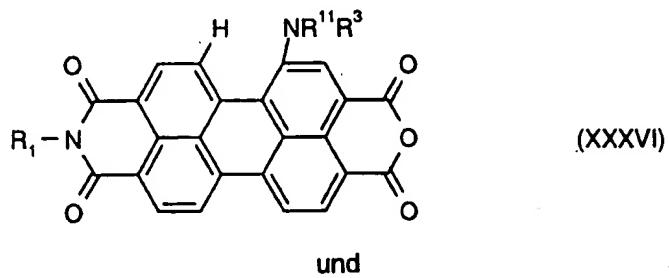
worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ganz besonders bevorzugt für 1-Hexyl-1-heptyl, und



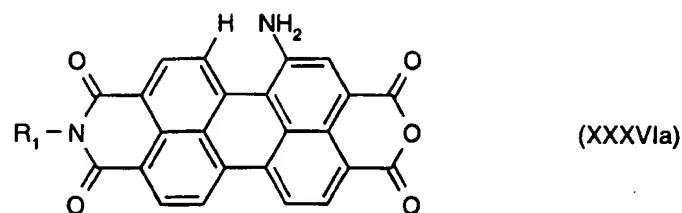
und



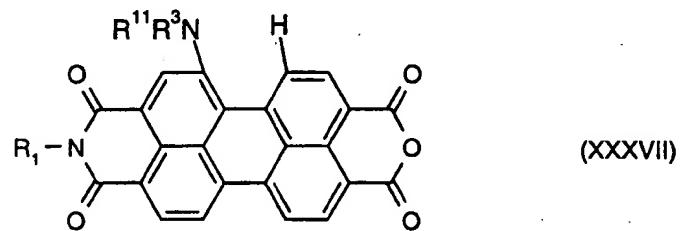
worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ganz besonders bevorzugt für 1-Hexyl-1-heptyl oder 1-Butyl-pentyl, und



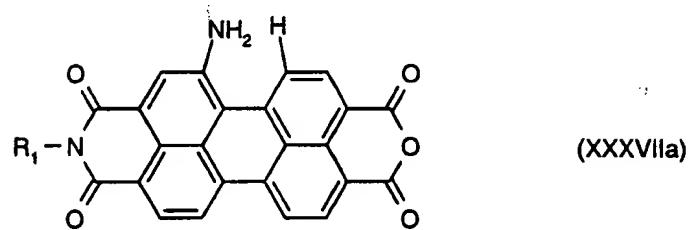
und



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ganz besonders bevorzugt für 1-Hexyl-1-heptyl oder 1-Butyl-pentyl, und



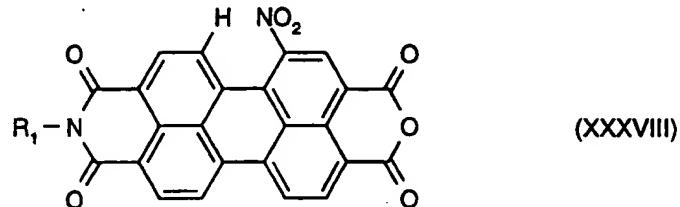
und



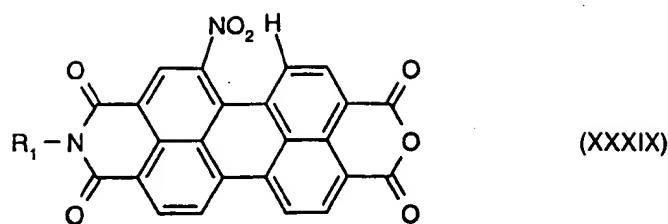
worin bevorzugt

R<sup>11</sup> und R<sup>3</sup> für unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl stehen, und

worin R<sup>1</sup> ganz besonders bevorzugt für 1-Hexyl-1-heptyl oder 1-Butyl-pentyl, und



und



worin R<sup>1</sup> ganz besonders bevorzugt für 1-Hexyl-1-heptyl oder 1-Butyl-pentyl stehen.

Perylen-monoanhydrid-monoimide können als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Perylenbisimiden in enger Analogie zu bekannten Methoden verwendet werden. Beispielsweise ist in *Heterocycles* (1995), 40, 477-500 beschrieben, dass man Anhydrid-Derivate der Perylene mit primären Aminen zu den entsprechenden Imiden umsetzen kann.

Des weiteren kann man die erfindungsgemäßen Anhydrid-Derivate als Fluoreszenzmarker einsetzen.

Bisher sind die Nitroderivate von Derivaten der Perylentetracarbonsäure, insbesondere monosubstiuierte, nur in ungenügenden Ausbeuten zugänglich (siehe beispielsweise *J. Org. Chem. USSR (Engl. Translation)* 1980, 16, 762-766).

Es wurde nun gefunden, dass sich Perylenbisimide der Formel (XXI) und Perylen-monoanhydrid-monoimide der Formel (XXXI), worin R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> für Wasserstoff stehen, in guten Ausbeuten mit nur einer Nitrogruppe substituieren lassen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (XXXIII), (XXXVIII) und (XXXIX), indem man Verbindungen der Formeln (XXI) oder (XXXI), worin R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> für Wasserstoff stehen, mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Gegenwart eines Lösungsmittels zur Reaktion bringt.

Vorzugsweise nimmt man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen im Bereich von -10 bis 40°C, besonders bevorzugt von 0 bis 25°C vor. Der Erfolg der Umsetzung ist nach bisherigen Beobachtungen nicht von der Wahl des Druckbereiches abhängig. Der Einfachheit halber führt man üblicherweise die Umsetzung bei Atmosphärendruck durch, jedoch können auch Drücke im Bereich von 10 kPa bis 10 MPa gewählt werden. Die Reaktionszeiten wählt man, je nach gewählter Reaktionstemperatur, bevorzugt im Bereich von 1 h bis 24 h, besonders bevorzugt im Bereich von 2 h bis 10 h.

Das Molverhältnis des  $N_2O_4$  zu den Verbindungen der Formel (XXI) liegt üblicherweise im Bereich von 0,5:1 bis 2:1, bevorzugt von 0,8:1 bis 1,5:1.

Das Molverhältnis des  $N_2O_4$  zu den Verbindungen der Formel (XXXI), worin  $R^9$  und  $R^{10}$  für Wasserstoff stehen, liegt üblicherweise im Bereich von 0,5:1 bis 4:1, bevorzugt von 0,8:1 bis 1,5:1.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel solche in Frage, die weiter oben bei dem Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden (I), worin  $A^1$  für  $A^4$  steht, aufgeführt sind. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie insbesondere Dichlormethan.

Eine besondere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators.

Als Katalysator dienen beispielsweise Säuren, wie Sulfonsäuren, Trifluoressigsäure Trifluormethansulfonsäure, Methansulfonsäure oder Toluolsulfonsäure, bevorzugt Methansulfonsäure.

Das Molverhältnis des Katalysators zur Verbindung der Formeln (XXI) oder (XXXI), worin  $R^9$  und  $R^{10}$  für Wasserstoff stehen, liegt üblicherweise im Bereich von 0,0001:1 bis 1:1.

Das Molverhältnis des Lösungsmittels zur Verbindung der Formeln (XXI) oder (XXXI), worin  $R^9$  und  $R^{10}$  für Wasserstoff stehen, liegt in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 100:1, bevorzugt von 0,1:1 bis 50:1.

in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Umsetzung in einer Schutzgasatmosphäre vor. Bevorzugte Schutzgase sind beispielsweise Stickstoff und die Edelgase wie Helium oder Argon.

Die nach den erfindungsgemäßen Nitrierungsverfahren hergestellten Verbindungen (XXXIII), (XXXVIII) und (XXXIX), können nach üblichen Methoden wie durch Chromatographie,

insbesondere Säulenchromatographie, oder Kristallisation, insbesondere extraktive Umkristallisation, gereinigt und isoliert werden.

Des weiteren wurde gefunden, dass man die Nitroderivate der Formeln (XXXIII), (XXXVIII) und (XXXIX), durch Reduktion in ihre Amino-Derivate überführen kann.

Daher betrifft ein weiterer Erfindungsgegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (XXXVa), (XXXVla) und (XXXVIIa) indem man Perylenbisimide der Formeln (XXXIII), (XXXVIII) und (XXXIX),

- a) mit Eisen in Gegenwart einer Säure, oder
- b) mit Palladium in Gegenwart von Hydridüberträgern wie Triethylamin/Ameisensäure oder Triethylammoniumformiat, Hydrazin oder dessen Derivate, Phosphen- oder Phosphorsäure,

zur Reaktion bringt.

Beispielsweise ist aus Survey of Organic Syntheses, von Calvin A. Buehler und Donald E. Pearson, Wiley-Interscience, USA, (1970), 413 bis 417, bekannt, dass man Nitroverbindungen mit Eisen unter sauren Bedingungen, oder mit Palladium/Kohle und Wasserstoff reduzieren kann. In J. Chem. Soc. Perkin Trans.I, (1977), 443 ist des weiteren eine Reduktion mit Palladium in Gegenwart von Ameisensäure und in J.Org.Chem.(1977), 42,3491 in Gegenwart von Triethylammoniumformiat beschrieben.

Vorzugsweise nimmt man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen im Bereich von -10 bis 150 °C, besonders bevorzugt von 0 bis 100°C vor. Der Erfolg der Umsetzung ist nach bisherigen Beobachtungen nicht von der Wahl des Druckbereiches abhängig. Der Einfachheit halber führt man üblicherweise die Umsetzung bei Atmosphärendruck durch, jedoch können auch Drücke im Bereich von 10 kPa bis 10 MPa gewählt werden. Die Reaktionszeiten wählt man, je nach gewählter Reaktionstemperatur, bevorzugt im Bereich von 5 min bis 24 h, besonders bevorzugt im Bereich von 5 min bis 5 h, ganz besonders bevorzugt von 5 min bis 2 h.

Als Säure verwendet man üblicherweise eine anorganische oder organische Säure. Vorzugsweise verwendet man im allgemeinen eine anorganische Säure, beispielsweise für Salzsäure, insbesondere konzentrierte Salzsäure.

Das Molverhältnis des Eisens zu (XXXIII), (XXXVIII) und (XXXIX), liegt üblicherweise im Bereich von 1:10 bis 15:1, bevorzugt von 1:1 bis 10:1.

Das Gewichtsverhältnis von Säure zum Eisen liegt in der Regel im Bereich von 0,001:1 bis 100:1.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel solche in Frage, die oben bei dem Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden (I), worin A<sup>1</sup> für A<sup>4</sup> steht, aufgeführt sind.

Das Gewichtsverhältnis von (XXXIII), (XXXVIII) oder (XXXIX) zum verwendeten Lösungsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 20 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, anstelle von Palladium, Palladium/Kohle zu verwenden.

Das Gewichtsverhältnis der Palladium/Kohle (mit 5 Gew.-% Palladium bezogen auf die Kohle) zu (XXXIII), (XXXVIII) und (XXXIX), liegt in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 1:1, bevorzugt im Bereich von 0,1:1 bis 0,5:1 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1:1 bis 0,3:1.

Das Molverhältnis von Triethylamin zur Ameisensäure liegt üblicherweise im Bereich von 1:0,1 bis 0,9:1, bevorzugt im Bereich von 1:0,5 und besonders bevorzugt im Bereich von 1:0,7.

Das Molverhältnis von Triethylamin oder Triethylammoniumformiat zu (XXXIII), (XXXVIII) und (XXXIX) liegt üblicherweise im Bereich von 5:1 bis 100:1.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Umsetzung in einer Schutzgasatmosphäre vor. Bevorzugte Schutzgase sind beispielsweise Stickstoff und die Edelgase wie Helium oder Argon.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aminoderivate (XLII) und (XLIII) können nach üblichen Methoden wie durch Chromatographie, insbesondere Säulenchromatographie, oder Kristallisation, insbesondere extraktive Umkristallisation, gereinigt und isoliert werden.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formeln (XXXV), (XXXVI) und (XXXVII), indem man die Verbindungen der Formeln (XXXVa) oder (XXXVla) und (XXXVIIa) mit Alkylhalogeniden der Formel  $R^{11}\text{-Hal}$  und/oder  $R^3\text{-Hal}$ , worin Hal für Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und  $R^{11}$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1\text{-}C_{24}\text{Alkyl}$ ,  $C_1\text{-}C_{24}\text{Cycloalkyl}$  stehen, und bevorzugt  $R^{11}$  und  $R^3$  gleich sind, mit einer Base zur Reaktion bringt.

In Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1957, 4<sup>th</sup> ed., Vol. 11, Pt. 1., Chap. 2 werden Methoden zur Alkylierung von Aminen beschrieben.

Vorzugsweise nimmt man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen im Bereich von -10 bis 150°C, besonders bevorzugt von 0 bis 50°C, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 30°C vor. Der Erfolg der Umsetzung ist nach bisherigen Beobachtungen nicht von der Wahl des Druckbereiches abhängig. Der Einfachheit halber führt man üblicherweise die Umsetzung bei Atmosphärendruck durch, jedoch können auch Drücke im Bereich von 10 kPa bis 10 MPa gewählt werden. Die Reaktionszeiten wählt man, je nach gewählter Reaktionstemperatur, bevorzugt im Bereich von 1h bis 48 h.

Als Base verwendet man üblicherweise eine anorganische Base wie beispielsweise Alkalimetallhydroxide wie Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid oder Alkalimetallcarbonate wie, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wässriges Kaliumhydroxid zu verwenden. Das Gewichtsverhältnis von Kaliumhydroxid zu Wasser liegt in der Regel im Bereich von 0,0001:1 bis 1:1.

Das Molverhältnis der Base zu den Aminoderivaten der Formeln (XXXVa) oder (XXXVla) und (XXXVIIa) liegt üblicherweise im Bereich von 1:10, bis 10:1 bevorzugt von 1:5 bis 5:1.

Das Molverhältnis von R<sup>11</sup>-Hal zu R<sup>3</sup>-Hal liegt in der Regel im Bereich von 1: 100 bis 100:1.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel solche in Frage, die oben bei dem Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden (I), worin A<sup>1</sup> für A<sup>4</sup> steht, aufgeführt sind.

Das Gewichtsverhältnis von der Summe der Reaktanden zum Lösungsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 20 Gew.-%.

Eine besondere Ausgestaltung der vorliegenden Reaktion betrifft die Verwendung von dipolar-aprotischen Lösungsmitteln.

Als ganz besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Reaktion in Gegenwart von dipolar-aprotischen Lösungsmittel und einem Phasentransferkatalysator durchzuführen.

Als Phasentransferkatalysator kann man beispielsweise Triethylbenzylammoniumchlorid oder Triethylbenzylammoniumbromid einsetzen.

Das Molverhältnis des Phasentransferkatalysators zu (XXXVa) oder (XXXVla) und (XXXVIIa) liegt üblicherweise im Bereich von 0,0001:1, bis 0,8:1, bevorzugt von 0,001:1 bis 0,5:1.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Umsetzung in einer Schutzgasatmosphäre vor. Bevorzugte Schutzgase sind beispielsweise Stickstoff und die Edelgase wie Helium oder Argon.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (XXXV) oder (XXXVI) und (XXXVII), worin R<sup>11</sup> und R<sup>3</sup> für Alkyl, bevorzugt Methyl, stehen, indem man die Verbindung der Formeln (XXXVa) oder (XXXVla) und (XXXVIIa), mit HCHO oder einer Formaldehyd liefernden Verbindung in Gegenwart von Ameisensäure (Leuckart-Wallach-Reaktion) und einem Lösungsmittel zur Reaktion bringt oder mit einem Alkyliodid und einem Phasentransferkatalysator, bevorzugt Methyliodid in wässriger Kalilauge und Triethylammoniumchlorid, alkyliert.

Vorzugsweise nimmt man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen im Bereich von -10 bis 200°C. Der Erfolg der Umsetzung ist nach bisherigen Beobachtungen nicht von der Wahl des Druckbereiches abhängig. Der Einfachheit halber führt man üblicherweise die Umsetzung bei Atmosphärendruck durch, jedoch können auch Drücke im Bereich von 10 kPa bis 10 MPa gewählt werden. Die Reaktionszeiten wählt man, je nach gewählter Reaktionstemperatur, bevorzugt im Bereich von 1h bis 48 h.

Als Formaldehyd-liefernde Verbindung kann man beispielsweise Paraformaldehyd oder Trixoan einsetzen. Formaldehyd kann man gasförmig oder als Formalinlösung einsetzen.

Das Molverhältnis der Ameisensäure zur Verbindung der Formel (XXXVa) oder (XXXVla) und (XXXVIIa) liegt üblicherweise im Bereich von 1:100 bis 100:1.

Die Formalinlösung besitzt in der Regel eine Konzentration von 35 bis 37 Gewichtsprozent.

Das Molverhältnis der Formalinlösung zu den Verbindungen der Formeln (XXXVa) oder (XXXVla) und (XXXVIIa) liegt üblicherweise im Bereich von 1:1 bis 100:1.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel solche in Frage, die oben bei dem Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden (I), worin A<sup>1</sup> für A<sup>4</sup> steht, aufgeführt sind. Insbesonders vorteilhaft sind als Lösungsmittel N,N'-Dimethylformamid, N,N'-Dimethylacetamid, Nitrobenzol oder N-Methylpyrrolidon.

Das Gewichtsverhältnis von den Verbindungen der Formeln (XXXVa) oder (XXXVla) und (XXXVIIa) zum Lösungsmittel wählt man üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 20 Gew.-%.

Eine besondere Ausgestaltung der vorliegenden Reaktion betrifft die Verwendung von dipolar-aprotischen Lösungsmitteln.

Als Phasentransferkatalysator kann man beispielsweise Triethylbenzylammoniumchlorid oder Triethylbenzylammoniumbromid einsetzen.

Das Molverhältnis des Phasentransferkatalysators zu Verbindungen der Formeln (XXXVa) oder (XXXVIIa) und (XXXVIIa) liegt üblicherweise im Bereich von 0,0001:1, bis 0,8:1, bevorzugt von 0,001:1 bis 0,5:1.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Umsetzung in einer Schutzgasatmosphäre vor. Bevorzugte Schutzgase sind beispielsweise Stickstoff und die Edelgase wie Helium oder Argon.

Bevorzugt isoliert man das Reaktionsprodukt durch Ausfällen mit Wasser und anschliessender Filtration.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das ausgefallene Reaktionsprodukt in Wasser mit einer Base auf einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 10 zu stellen.

Als Base kann man beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat einsetzen.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren isolierten Verbindungen der Formeln (XXXVa) oder (XXXVIIa) und (XXXVIIa) können nach üblichen Methoden wie durch Chromatographie, insbesondere Säulenchromatographie, oder Kristallisation, insbesondere extraktive Umkristallisation gereinigt werden.

In der vorliegenden Erfindung wurde des weiteren gefunden, dass man aus den obigen Nitro-Derivaten der Verbindungen der Formel (XXXIII) durch Umsetzung mit Trialkylphosphit sowohl Trialkylphosphonate-Derivate (XXXII) als auch Pyrrolo-Derivate (XII) erhalten kann. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimid-trialkylphosphonaten der Formeln (XXXII) und Perylenbisimid-pyrrolen der Formel (XII), indem man die Verbindung der Formel (XXXIII) mit Trialkylphosphit der Formel P(OR<sup>12</sup>(OR<sup>11</sup>)(OR<sup>5</sup>), worin R<sup>12</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>5</sup> wie weiter oben definiert sind, und insbesondere für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl stehen, zur Reaktion bringt.

In *Synthesis* 1969, 11 bis 17, werden Methoden zur Umsetzung von Aminen mit Trialkylphosphit beschrieben, so dass sich nähere Angaben hierüber erübrigen.

Vorzugsweise nimmt man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen im Bereich von -10 bis 150°C, besonders bevorzugt von 100 bis 150°C vor. Der Erfolg der Umsetzung ist nach bisherigen Beobachtungen nicht von der Wahl des Druckbereiches abhängig. Der Einfachheit halber führt man üblicherweise die Umsetzung bei Atmosphärendruck durch, jedoch können auch Drücke im Bereich von 10 kPa bis 10 MPa gewählt werden. Die Reaktionszeiten wählt man, je nach gewählter Reaktionstemperatur, bevorzugt im Bereich von 1 h bis 48 h.

Das Molverhältnis des Nitroderivats (XXXIII) zum Trialkylphosphit liegt üblicherweise im Bereich von 1:1, bis 1:500, bevorzugt von 1:10 bis 1:200.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel solche in Frage, die oben bei dem Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden (I), worin A<sup>1</sup> für A<sup>4</sup> steht, aufgeführt sind.

Das Gewichtsverhältnis von Nitroderivat (XXXIII) zum Lösungsmittel wählt man üblicherweise im Bereich von 1 bis 100 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Umsetzung in einer Schutzgasatmosphäre vor. Bevorzugte Schutzgase sind beispielsweise Stickstoff und die Edelgase wie Helium oder Argon.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pyrrolo- als auch Trialkylphosphonat-Derivate der Formeln (XXXII) und (XII), können nach üblichen Methoden wie durch Chromatographie, insbesondere Säulenchromatographie, oder Kristallisation, insbesondere extraktive Umkristallisation, gereinigt und isoliert werden.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Pyrrolo- als auch Trialkylphosphonat-Derivate der Formeln (XXXII) und (XII), durch Säulenchromatographie mit Trichlormethan als Elutionsmittel auf Aluminiumoxid zu trennen und reinigen.

Ferner wurde gefunden, dass man die Pyrrolo-Derivate der Formel (XII), alkylier n, benzylieren oder acylieren kann.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (XIII), indem man eine Verbindung der Formel (XII) mit einem Halogenid der Formel  $R^4\text{-Hal}$ , in Gegenwart einer Base zur Reaktion bringt.

Vorzugsweise nimmt man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen im Bereich von -10 bis 100°C, besonders bevorzugt von 0 bis 50°C vor, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 30°C. Der Erfolg der Umsetzung ist nach bisherigen Beobachtungen nicht von der Wahl des Druckbereiches abhängig. Der Einfachheit halber führt man üblicherweise die Umsetzung bei Atmosphärendruck durch, jedoch können auch Drücke im Bereich von 10 kPa bis 10 MPa gewählt werden. Die Reaktionszeiten wählt man, je nach gewählter Reaktionstemperatur, bevorzugt im Bereich von 1h bis 48 h.

Als Basen kann man die oben beim Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (XXVII) aufgeführten verwenden.

Das Molverhältnis der Base zu Pyrrolo-Derivate der Formel (XII) liegt üblicherweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, bevorzugt von 1:5 bis 5:1.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Umsetzung von Pyrrolo-Derivaten der Formel (XII) mit einem Halogenid in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Umsetzung in Gegenwart von Kaliumhydroxidpulver in Gegenwart von protischen Lösungsmittel. Insbesondere vorteilhaft haben sich als protische Lösungsmittel beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-, sek.-, tert.-Butanol, n-, sek.-, tert.-Pentanol erwiesen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet man in der Regel nicht-nucleophile Basen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,5-Diazabicycl[4.3.0]non-5-en ((DBN) oder N, N, N', N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA).

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel solche in Frage, die oben bei dem Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden (I), worin A<sup>1</sup> für A<sup>4</sup> steht, aufgeführt sind. Insbesondere bevorzugt sind N,N'-Dimethylformamid, N,N'-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon sowie Trichlorethan, Dichlorethan, Trichlormethan oder Dichlormethan, insbesondere bevorzugt sind Ether, und ganz besonders bevorzugt ist Tetrahydrofuran.

Das Gewichtsverhältnis von Pyrrolo-Derivat (XII) zum Lösungsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 20 Gew.-%.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren isolierten Derivate der Pyrrolo-Verbindungen können nach üblichen Methoden wie durch Chromatographie, insbesondere Säulenchromatographie, oder Kristallisation, insbesondere extraktive Umkristallisation gereinigt werden.

Des weiteren wurde in der vorliegenden Erfindung gefunden, dass sich die Perylenbisimide der Formel (XXXIII) zur Kernerweiterung von Perylenbisimiden mit Schwefel eignen.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (XIV) und (XV), indem man 1-Nitro-perylenbisimide der Formel (XXXIII) in Gegenwart eines Lösungsmittel mit Schwefel zur Reaktion bringt.

Vorzugsweise nimmt man die Umsetzung bei Reaktionstemperaturen im Bereich von -10 bis 200°C, besonders bevorzugt von 0 bis 150°C vor. Der Erfolg der Umsetzung ist nach bisherigen Beobachtungen nicht von der Wahl des Druckbereiches abhängig. Der Einfachheit halber führt man üblicherweise die Umsetzung bei Atmosphärendruck durch, jedoch können auch Drücke im Bereich von 10 kPa bis 10 MPa gewählt werden. Die Reaktionszeiten wählt man, je nach gewählter Reaktionstemperatur, bevorzugt im Bereich von 1h bis 40 h, besonders bevorzugt im Bereich von 5 h bis 24 h.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel solche in Frage,

die oben bei dem Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden (I), worin A<sup>1</sup> für A<sup>4</sup> steht, aufgeführt sind. Insbesondere bevorzugt sind dipolar-aprotische Lösungsmittel, wie N,N'-Dimethylformamid, N,N'-Dimethylacetamid, Nitrobenzol, N-Methylpyrrolidon,

Das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zum 1-Nitroperylenbisimid der Formel (XXXIII) liegt üblicherweise im Bereich von 1:1 bis 1000:1, bevorzugt von 1:10 bis 500:1.

Das Molverhältnis von Schwefel zum 1-Nitroperylenbisimid (XXXIII) liegt üblicherweise im Bereich von 10:0,1 bis 0,9:1, bevorzugt im Bereich von 5:0,1 bis 4:1.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Umsetzung in einer Schutzgasatmosphäre vor. Bevorzugte Schutzgase sind beispielsweise Stickstoff und die Edelgase wie Helium oder Argon.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Reaktionsmischung bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 120°C, besonders bevorzugt von 90 bis 110°C, mit verdünnter Mineralsäure wie Salzsäure zu behandeln, wobei das gewünschte Produkt ausgefällt wird.

Gewünschtenfalls kann man den so erhaltenen Niederschlag mit Wasser waschen und gewünschtenfalls kann man den Niederschlag trocknen.

Ferner kann der Niederschlag getrocknet oder nicht getrocknet nach üblichen Methoden wie durch Chromatographie, insbesondere Säulenchromatographie, oder Kristallisation, insbesondere extractive Umkristallisation, gereinigt werden.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Perylene (I), (II), (XXX) sowie (XXXI) als Farbmittel, insbesondere als Pigmente und Farbstoffe, nach in der Regel jeweils an sich bekannten Methoden, bevorzugt (a) zur Masse-Färbung von Polymeren, wobei man als Polymere Polyvinylchlorid, Celluloseacetat, Polycarbonat, Polyamid, Polyurethan, Polyimid, Polybenzimidazol, Melaminharz, Silikon, Polyester, Polyether, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polychlorbutadien oder Polyisopren bzw. die Copolymeren der genannten Monomeren einsetzen kann; (b) als Küpenfarbstoffe oder Beizenfarbstoffe, z.B. zur Färbung von Naturstoffen sowie insbesondere von Papier, Holz, Stroh, Leder, Fellen oder natürlichen Fasermaterialien wie

Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (z.B. Roßhaar) und deren Umwandlungsprodukte wie die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon, wobei bevorzugte Salze zum Beizen Aluminium-, Chrom- und Eisensalze sind;

(c) bei der Herstellung von Farben, Lacken, insbesondere Automobilslacken, Anstrichstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten, insbesondere zum Einsatz in Tintenstrahldruckern, bevorzugt in homogener Lösung als fluoreszierende Tinte, und für Mal- und Schreib-Zwecke, sowie in der Elektrophotographie z.B. für Trockenkopiersysteme (Xerox-Verfahren) und Laserdrucker;

(d) für Sicherheitsmarkierungs-Zwecke wie für Schecks, Scheckkarten, Geldscheine, Coupons, Dokumente, Ausweispapiere und dergleichen, bei denen ein besonderer, unverkennbarer Farbeindruck erzielt werden soll;

(e) als Zusatz zu Farbmitteln wie Pigmenten und Farbstoffen, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, bevorzugt sind besonders leuchtende Farbtöne;

(f) zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser Gegenstände über die Fluoreszenz, bevorzugt ist die maschinelle Erkennung von Gegenständen zum Sortieren, z.B. auch für das Recycling von Kunststoffen, wobei alphanumerische Aufdrucke oder Barcodes vorzugsweise eingesetzt werden;

(g) zur Frequenzumsetzung von Licht, z.B. um aus kurzwelligem Licht längerwelliges, sichtbares Licht zu machen oder zur Frequenzverdopplung und Frequenzverdreifachung von Laserlicht in der nichtlinearen Optik;

(h) zur Herstellung von passiven Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z.B. passive Anzeigeelemente, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln;

(i) als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materialien (über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, nach Dotierung mit z.B. Iod erhält man üblicherweise eine intermediäre Ladungsdelokalisierung);

(j) zur Feststoff-Fluoreszenz-Markierung;

(k) für dekorative und künstlerische Zwecke;

(l) zu Tracer-Zwecken, z.B. in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft, wobei die erfindungsgemäßen Farbmittel kovalent mit Substraten oder über Nebenvalenzen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen (Adsorption) verknüpft sein können; Beispiele sind Protein-Farbstoff-Kombinationen, Antikörper-Farbstoff-Kombinationen oder DNA- oder rRNA-Farbstoff-Kombinationen,

(m) als Fluoreszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, 1. Zschokk-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 1985, 320, 361), insbesondere als Fluoreszenzfarbstoffe in Szintillatoren;

(n) als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen, in Fluoreszenzquantenzählern, in Fluoreszenz-Solarkollektoren (siehe H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1980, 28, 716), in Fluoreszenz-aktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 1977, 26, 6), in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen, zur Materialprüfung, z.B. bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen, zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen, in Photoleitern, in fotografischen Verfahren, in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die Anregung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, z.B. in Fluoreszenzanzeigen, Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren, als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern z.B. in Form einer Epitaxie, enthalten, in Chemilumineszenzsystemen, z.B. in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzimmunassays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren, als Signalfarben, bevorzugt zum optischen Hervorheben von Schriftzügen und Zeichnungen oder anderen graphischen Produkten, zum Kennzeichnen von Schildern und anderen Gegenständen, bei denen ein besonderer optischer Farbeindruck erreicht werden soll, in Farbstoff-Lasern, bevorzugt als Fluoreszenzfarbstoffe zur Erzeugung von Laserstrahlen sowie als Q-Switch-Schalter;

(o) als Rheologieverbesserer sowie

(p) zur Modifizierung anorganischer Feststoffe wie Aluminiumoxid, Siliciumoxid wie zum Beispiel in Zeolithkäfigen, Titandioxid, Zinnoxid, Magnesiumoxid ("Steinholz"), Silikate, Tonmineralien, Kalk-, Gips- oder Zement-haltige Oberflächen wie Anstriche oder Putzoberflächen, bei denen die freie Carboxylfunktion eine besondere Haftung auf der Oberfläche gewährleistet, oder

(q) als NIR-Farbstoffe für Informationstechnologien.

Insbesondere die Verbindungen, worin R<sub>1</sub> und/oder R<sub>2</sub> für 1-Butyl-pentyl, 1-Hexyl-1-heptyl, 1-Heptyl-1-octyl, 1-Octyl-1-nonyl, 1-Nonyl-1-decyl und 2,5-Di-tert.-butylphenyl stehen, zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit aus.

#### Beispiele

Beispiel 1a: 1-Nitro-N,N'-bis(1-butylpentyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (XL):

N,N'-Bis(1-butylpentyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (hergestellt wie in Chem. Ber. 1988, 121, 225-230 beschrieben) 2,00 g (3,12 mmol), 30 ml Dichlormethan, eine Lösung aus N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Dichlormethan, 37 ml (0,085 molar, 3,15 mmol, hergestellt wie weiter unten beschrieben) und Methansulfonsäure, 0,02 ml (0,30 mmol), werden bei 25°C 6 h lang umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. 2 ml eingeengt. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und chromatographisch an Kieselgel/Toluol aufgearbeitet. Ausb. 2,1 g (98%) (XL) als dunkelrotes Pulver, Schmp. 304 °C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Toluol): 0,31.

Beispiel 1b: 1-Nitro-N,N'-bis(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (XLI):

N,N'-Bis(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (hergestellt wie in Chem. Ber. 1988, 121, 225-230 beschrieben), 2,07 g (2,75 mmol), eine Lösung aus N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Dichlormethan, 14,0 ml (0,198 molare, 2,77 mmol N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ hergestellt, wie unten beschrieben), und Methansulfonsäure, 0,05 ml (0,77 mmol), werden bei 25°C 7 h lang umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. 2 ml eingeengt. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und chromatographisch an Kieselgel/Toluol aufgearbeitet. Ausb. 2,04 g (93%) (XLI) dunkelrotes Pulver, Schmp. 121°C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,84. - R<sub>f</sub> (Kieselgel/Toluol): 0,63.

Beispiel 1c: 1-Nitro-N,N'-bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (XLII):

N,N'-Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (hergestellt wie in Chem. Ber. 1985, 118, 4641-4645 beschrieben), 800 mg (1,04 mmol), Dichlormethan, 30 ml, eine Lösung aus N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Dichlormethan, 21 ml (0,05-molar, 1,05 mmol, hergestellt wie unten beschrieben), und Methansulfonsäure, 0,05 ml (0,77 mmol), werden bei 25 °C 4 h lang umgesetzt. Das Rohprodukt wird auf ca. 1 ml eingeengt. Der Rückstand wird in 10 ml Trichlormethan aufgenommen und chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet. Ausb.: 800 mg (94%)(XLII) dunkelrotes Kristallpulver, Schmp. > 300 °C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,45.

Beispiel 1d: 1-Nitro-N-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (XLIII) und 12-Nitro-N-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (XLIV): N-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid, 100 mg (0,175 mmol) (hergestellt wie in Chem. Ber. 124, 529-535 beschrieben), Dichlormethan, 50 ml, eine Lösung aus N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Dichlormethan 5,5 ml (0,03-molar n, 0,165 mmol, hergestellt wie unten beschrieben), und Methansulfonsäure, 0,05 ml

(0,77 mmol), werden bei 25°C 4 h lang umgesetzt. Das Rohprodukt wird auf ca. 1 ml eingeengt. Der Rückstand wird in 20 ml Trichlormethan aufgenommen und chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan/7% Eisessig aufgearbeitet. Ausb.: 83 mg (77%) einer Mischung aus (XLIII) und (XLIV) als dunkelrotes Pulver, Schmp.: 189-191°C,  $R_f$  (Kieselgel/Dichlormethan /2% Eisessig): 0,73.

Herstellung einer  $N_2O_4$ -Lösung:  $Pb(NO_3)_2$  wird einige Minuten auf 250 bis 600°C erhitzt und das entweichende  $N_2O_4$ -Gas in Dichlormethan bis zur Sättigung eingeleitet. Zur Konzentrationsbestimmung der Lösung aus  $N_2O_4$  in Dichlormethan werden 10 ml dieser Lösung mit 10 ml 30 Gew.-%iger Wasserstoffperoxid geschüttelt, bis die hellbraune Farbe verschwindet. Man erhält ein Zweiphasengemisch. Die untere Dichlormethanphase wird abgetrennt. Die obere wässrige Phase wird mit Phenolphthalein als Indikator gegen NaOH (0,1 N) zur Bestimmung des Salpetersäuregehalts titriert.

Beispiel 2a:  $N,N'$ -Bis(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)-1-diethylphosphonat (XLV) und  $N,N'$ -Bis(1-hexylheptyl)-pyrrolo[2,3,4,5-hik]perylen-3,4:8,9-bis(dicarboximid) (XLVI):

(XLI), hergestellt analog Beispiel 1b, 150 mg (0,188 mmol) und Triethylphosphit, 5 ml (29,1 mmol), werden unter Argonatmosphäre bei 130 °C 5 h lang umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird anschliessend mit 1N Salzsäure, 150 ml, bei ca. 25°C ca. 12 h umgesetzt. Es entsteht ein dunkelroter Niederschlag. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird der Niederschlag in Trichlormethan aufgenommen und chromatographisch an Aluminiumoxid/Trichlormethan aufgearbeitet:  
 1. Fraktion: Ausb. 43 mg (26%) (XLV), Schmp. 61-63°C,  $R_f$  ( $Al_2O_3$ /Trichlormethan): 0,82;  
 2. Fraktion: Ausb. 91 mg (63%) (XLVI), Schmp. 204 - 205 °C,  $R_f$  ( $Al_2O_3$ /Trichlormethan): 0,42.

Beispiel 2b:  $N,N'$ -Bis(1-butylpentyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)-1-diethylphosphonat (XLVII) und  $N,N'$ -Bis(1-butylpentyl)-pyrrolo[2,3,4,5-hik]perylen-3,4:8,9-bis(dicarboximid) (XLVIII):

(XL), hergestellt analog zu Beispiel 1a, 300 mg (0,437 mmol) und Triethylphosphit, 10 ml (9,69 g, 58,3 mmol), werden unter Argonatmosphäre bei 130°C 3 h lang umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird anschliessend mit 1N Salzsäure, 100 ml, versehen und bei ca. 25°C ca. 12 h umgesetzt. Es entsteht ein dunkelroter Niederschlag. Der Niederschlag wird

abgesaugt und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird der Niederschlag in Trichlormethan aufgenommen und chromatographisch an Aluminiumoxid (der Aktivitätsstufe II)/Trichlormethan/1% Ethanol aufgearbeitet:

1. Fraktion: Ausb. 109 mg (32%) (XLVII), Schmp. 122 - 124 °C,  $R_f$  ( $Al_2O_3$ /Trichlormethan): 0,62.

Fraktion: Ausb. 160 mg (56%) (XLVIII), Schmp. > 300 °C,  $R_f$  ( $Al_2O_3$  neutral/Trichlormethan): 0,24.

Beispiel 3: N,N"-Bis(1-butylpentyl)-N'-methyl-pyrrolo[2,3,4,5-hik]perylen-3,4;8,9-bis(dicarboximid) (XLIX) Methode A:

(XLVIII), hergestellt analog zu Beispiel 2b, 100 mg (0,153 mmol), Ethanol, 10 ml, und Kaliumhydroxidpulver, 17 mg (0,258 mmol), werden mit Iodmethan, 0,5 ml (8 mmol) bei ca. 25°C ca. 12 h umgesetzt. Anschliessend wird das Ethanol abdestilliert. Der Rückstand des Reaktionsgemischs wird in Trichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Lösungsmittelphase wird anschliessend mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in Trichlormethan aufgenommen und chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet:

Ausb. 93 mg (91%) (XLIX) kirschrotes Pulver.

Methode B: (XLVIII), 100 mg (0,153 mmol) und Ethanol, 10 ml, werden mit Kaliumhydroxidpulver, 17,0 mg (0,258 mmol), umgesetzt. Die entstandene violette Lösung wird eingeengt, und der Rückstand in N-Methylpyrrolidon aufgenommen und mit Iodmethan, 0,1 ml (1,6 mmol) bei 25°C 12 h umgesetzt. Anschliessend giesst man das Reaktionsgemisch in Wasser, fügt dann soviel Ethanol hinzu, bis sich das N-Methylpyrrolidon aufgelöst hat, und röhrt bei 25°C 12 h lang. Anschliessend wird Ethanol abdestilliert. Der Rückstand des Reaktionsgemischs wird in Trichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Lösungsmittelphase wird anschliessend mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in Trichlormethan aufgenommen und chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet. Ausb. 93 mg (91%) als kirschrotes Pulver, (XLIX), Schmp. > 300 °C,  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,61. -  $R_f$  ( $Al_2O_3$ /Trichlormethan): 0,77.

Beispiel 4: N,N"-Bis(1-hexylheptyl)-N'-benzyl-pyrrolo[2,3,4,5-hik]perylen-3,4;8,9-bis(dicarboximid) (L), Methode A:

(XLVI), hergestellt analog zu Beispiel 2a, 100 mg (0,13 mmol), Ethanol, 10 ml, und Kaliumhydroxidpulver, 11 mg (0,167 mmol), werden mit Benzylbromid, 222 mg (1,3 mmol), bei 25°C 12 h lang umgesetzt. Anschliessend wird Ethanol abdestilliert. Der Rückstand des Reaktionsgemisches wird in Trichlormethan aufgenommen und chromatographisch an Kieselgel/(Petrolether:Trichlormethan) (5:1) und dann an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet. Ausb. 83,0 mg (74%) (L) als hellrotes Pulver.

Methode B: N,N"-Bis(1-hexylheptyl)-pyrrolo[2,3,4,5-hik]perylen-3,4;8,9-bis(dicarboximid) (XLVI), hergestellt analog zu Beispiel 2a, 100 mg (0,130 mmol), Tetrahydrofuran, 10 ml und DBU ,30 mg (0,197 mmol) werden mit Benzylbromid 222 mg (1,30 mmol)m bei ca. 25°C umgesetzt, bis das Ausgangsmaterial dünnenschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist. Anschliessend wird Tetrahydrofuran abdestilliert und analog zu Methode A aufgearbeitet. Ausb. 97 mg (87%) (L), Schmp. 134-135°C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,62.

Beispiel 5: N,N"-Bis(1-hexylheptyl)-N'-carbethoxymethyl-pyrrolo[2,3,4,5-hik]perylen-3,4;8,9-bis(dicarboximid) (LI):

(XLVI), hergestellt analog zu Beispiel 2a, 105 mg (0,137 mmol), Tetrahydrofuran, 15 ml und DBU, 31 mg, (0,204 mmol), werden mit Bromessigsäureethylester, 46 mg (0,277 mmol), bei ca. 25°C umgesetzt, bis das Ausgangsmaterial dünnenschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist. Anschliessend wird der Ansatz mit 2N Salzsäure und dann mit so viel Aceton versetzt, bis der überschüssige Bromessigsäureethylester in Lösung geht. Der dabei entstandene rote Niederschlag wird abfiltriert, der Filterrückstand getrocknet und chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet.

Ausb. 95 mg (81%) (LI) als leuchtend rotes Pulver, Schmp. 110-111°C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,56.

Beispiel 6a: N,N"-Bis(1-hexylheptyl)-N'-acetyl-pyrrolo[2,3,4,5-hik]perylen-3,4;8,9-bis(dicarboximid) (LII):

(XLVI), hergestellt analog zu Beispiel 2a, 56 mg (0,07 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran und DBU, 17 mg (0,11 mmol), werden mit Acetylchlorid, 12 mg (0,15 mmol), bei 25°C umgesetzt, bis das Ausgangsmaterial dünnenschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit Wasser, 50 ml, bei 25°C 12 h lang umgesetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, der Filterrückstand isoliert und

getrocknet und anschliessend chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet. Ausb. 43 mg (73%) (LII) als leuchtend rotes Pulver, Schmp. > 300 °C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,62.

Beispiel 6b: N,N"-Bis(1-butylpentyl)-N'-acetyl-pyrrolo[2,3,4,5-hik]peryen-3,4;8,9-bis(dicarboximid) (LIII)

(XLVIII), hergestellt analog zu Beispiel 2b, 48 mg (0,073 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran und DBU, 22 mg (0,145 mmol), werden mit Acetylchlorid, 10 mg (0,128 mmol), bei 25°C umgesetzt, bis das Ausgangsmaterial dünnsschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit Wasser, 50 ml, bei 25°C 12 h lang umgesetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, der Filterrückstand isoliert und getrocknet und anschliessend chromatographisch an Kieselgel/Dichlormethan aufgearbeitet. Ausb. 35 mg (69%) (LIII) als leuchtend rotes Pulver, Schmp. > 300°C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,23.

Beispiel 7:N,N"-Bis(1-hexylheptyl)-N'-benzoyl-pyrrolo[2,3,4,5-hik]peryen-3,4;8,9-bis(dicarboximid) (LIV):

(XLVI), hergestellt analog zu Beispiel 2a, 80,0 mg (0,104 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran und DBU, 25 mg (0,164 mmol), werden mit Benzoylchlorid, 44 mg (0,314 mmol), bei ca. 25°C umgesetzt, bis das Ausgangsmaterial dünnsschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit Wasser, 50 ml, bei ca. 25°C ca. 12 h lang umgesetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert. Der Filterrückstand wird isoliert und getrocknet und anschliessend chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet. Ausb. 84 mg (92%) (LIV) als leuchtend rotes Pulver, Schmp. 181 - 183 °C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,51.

Beispiel 8:1-Brom-N,N'-bis(1-hexylheptyl)-peryen-3,4;9,10-bis(dicarboximid) (LV):

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-peryen-3,4;9,10-bis(dicarboximid), hergestellt analog zu Chem. Ber. 1988, 121, 225-230 beschrieben), 200 mg (0,265 mmol), gelöst in Chlorbenzol, Brom, 1 ml (39,3 mmol), und wasserfreies Kaliumcarbonat, 520 mg (3,77 mmol), werden bei 60°C 24 h lang umgesetzt. Anschliessend wird Chlorbenzol abdestilliert, und der Destillationsrückstand chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet. Ausb. 190 mg (86%) (LV) als dunkelrotes Pulver, Schmp. 136-138°C. R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,79.

Beispiel 9: 1-Amino-N,N'-bis(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (LVI):

Methode A: (XLI), hergestellt analog zu Beispiel 1b, 100 mg (0,125 mmol), Eisen, 50 mg (0,893 mmol), Ethanol (oder n-Butanol oder Tetrahydrofuran) werden mit konz. Salzsäure, 0,5 ml, unter Rückfluss umgesetzt bis dünnenschichtchromatographisch kein (XLI) mehr nachweisbar ist (ca. 10 - 30 Minuten). Anschliessend wird der entstandene Niederschlag mit Wasser ausgefällt und abfiltriert. Der Filterrückstand wird getrocknet und dann chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet.

Ausb. 78,0 mg (81%) (LVI) als dunkelblaues Pulver

Methode B: (XLI), hergestellt analog Beispiel 1b, 20 mg (0,025 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran, Triethylamin, 0,200 ml (1,44 mmol), und Palladium/Kohle, 5 mg (5%Gew.-%ig), werden bei Siedetemperatur ca. 30 min lang umgesetzt. Anschliessend wird Ameisensäure, 0,040 ml (1,06 mmol) und Palladium/Kohle 5 mg (5 gew.-%ig) zugefügt und bei Siedetemperatur 25 min lang umgesetzt, bis dünnenschichtchromatographisch kein (XLI) mehr nachweisbar ist. Dann wird analog zur Methode A aufgearbeitet. Ausb. 14 mg (73%) (LVI) als dunkelblaues Pulver, Schmp. 93 - 95 °C,  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,34.

Beispiel 10:1-Dimethylamino-N,N'-bis(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (LVII), Methode A: (LVI), hergestellt analog zu Beispiel 9, 34 mg (0,044 mmol), gelöst in Ameisensäure, 5 ml, und Dimethylformamid, 2 ml, werden mit Formalinlösung, 0,5 ml (35 gew.-%ig), bei 85°C 24 h lang umgesetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und dann mit Natriumcarbonat schwach basisch gestellt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und der Filterrückstand isoliert, getrocknet und anschliessend chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet. Ausb.: 21 mg (60%) (LVII)

Methode B: (LVI), hergestellt analog zu Beispiel 9, 50 mg (0,065 mmol), gelöst in Toluol, Kaliumhydroxidpulver, 15 mg (0,228 mmol) und Triethylbenzylammoniumchlorid, 5 mg (0,022 mmol), werden mit Methyliodid, 0,04 ml (0,642 mmol), bei 25°C 12 h lang umgesetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit dem Lösungsmittel verdünnt und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Lösungsmittelphase wird von der Wasserphase getrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet und anschliessend das Lösungsmittel destillativ entfernt. Anschliessend wird chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan und dann an Kieselgel/Dichlormethan aufgearbeitet. Nach der Elution des (LVII) erhält man noch das blaugrüne Monomethylierungsprodukt, 1-Methylamino-N,N'-bis(1-hexylheptyl)-perylen-

3,4:9,10-bis(dicarboximid), (LVIII), als Nebenprodukt. Ausb. 40 mg (77%) (LVII) als dunkelgrüner Feststoff, Schmp. 72 - 74 °C,  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,63.

Beispiel 11a: 1-Amino-N,N'-bis(1-butylpentyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (LIX): (XL), hergestellt analog zu Beispiel 1a, 100 mg (0,146 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran, Eisen, 50 mg (0,893 mmol), und konzentrierte Salzsäure, 0,5 ml, werden bei Siedetemperatur umgesetzt, bis dünnenschichtchromatographisch kein (XL) mehr nachweisbar ist (nach ca. 15 min). Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit Wasser und 2N Salzsäure umgesetzt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert. Der Filterrückstand enthaltend (LIX) isoliert und getrocknet.

Beispiel 11b: 1-Dimethylamino-N,N'-bis(1-butylpentyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (LX) (LIX), hergestellt nach Beispiel 11a, wird in Dichlormethan gelöst, mit Kaliumhydroxidpulver, 30 mg (0,456 mmol), Triethylbenzylammoniumchlorid, 10 mg (0,044 mmol), und Methyliodid, 0,1 ml (1,61 mmol), bei 25°C 12 h lang umgesetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und dreimal mit Wasser gewaschen. Die Dichlormethanphase wird von der Wasserphase getrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet, und dann das organische Lösungsmittel destillativ entfernt. Anschliessend wird chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan und dann an Kieselgel/Dichlormethan aufgearbeitet. Ausb. 70 mg (70%) (LX) als dunkelblaugrünes Produkt, Schmp. 170-172°C,  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,50.

Beispiel 12a: 1-Amino-N-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (LXI) und 12-Amino-N-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (LXII):

Methode A: Eine Mischung aus (XLIII) und (XLIV), hergestellt nach Beispiel 1d, 100 mg (0,162 mmol), werden in 30 ml Tetrahydrofuran, oder einer Mischung aus Trichlormethan und Ethanol (im Gewichtsverhältnis von 3:1/Trichlormethan:Ethanol) gelöst, mit Eisen, 64 mg (1,14 mmol), und konz. Salzsäure, 0,5 ml, bei Siedetemperatur ca. 30 min lang umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 2N Salzsäure gegossen, und mit Aceton bis zur Lösung versetzt (bei Verwendung von Tetrahydrofuran wird kein Aceton zugesetzt). Anschliessend werden die Lösungsmittelreste abdestilliert. Der Rückstand wird filtriert. Der erhaltene Filterrückstand wird getrocknet. Man erhält (LXI) und (LXII) als dunkelblaues Pulver, das ohne Reinigung weiter umgesetzt wird.

Methode B: Eine Mischung aus (XLIII) und (XLIV), hergestellt nach Beispiel 1d, 100 mg (0,162 mmol), Tetrahydrofuran, 30 ml, Triethylamin, 1,3 ml (9,33 mmol), werden mit Palladium/Kohle, 15 mg, bei Siedetemperatur ca. 30 min lang umgesetzt. Anschliessend wird zu dem Reaktionsgemisch Ameisensäure, 0,26 ml (6,87 mmol) und Palladium/Kohle, 30 mg, zugefügt, und bei Siedetemperatur ca. 30 min lang umgesetzt, bis sich dünnenschichtchromatographisch kein (XLIII) und (XLIV) mehr nachweisen lässt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf ca. 25°C abgekühlt und vom Katalysator abfiltriert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Man erhält (LXI) und (LXII) als dunkelblaues Pulver, das ohne Reinigung weiter umgesetzt wird.

Schmp. 292 - 294 °C,  $R_f$  (Kieselgel/Dichlormethan/2% Eisessig): 0,15 - 0,40.

Beispiel 12b: 1-Dimethylamino-N-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4-anhydrid-9,10-dicarboximid (LXIII) und 12-Dimethylamino-N-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4-anhydrid-9,10-dicarboximid (LXIV): Eine Mischung aus (LXI) und (LXII), hergestellt nach Beispiel 12a, 58 mg (0,099 mmol), Dimethylformamid, 7 ml, Ameisensäure, 2 ml, und Formalin, 1 ml (37%Gew.-%ig), werden 24h bei 105 °C umgesetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 1N Salzsäure gegeben. Es entsteht ein blaugrüner Niederschlag, der abfiltriert wird. Anschliessend wäscht man den Niederschlag mit Wasser. Dann trocknet man den Niederschlag und arbeitet ihn unter Lichtausschluß chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan/Eisessig (5 Gew.-%) auf. Ausb. 43 mg (71%) (LXIII) und (LXIV),  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan /Eisessig(3 Gew.-%)): 0,50; die beiden Isomere werden säulenchromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan/Eisessig (1 Gew.-%) getrennt;

1. Fraktion: (LXIII) mit  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan/ Eisessig (1 Gew.-%)): 0,17;
2. Fraktion: (LXIV) mit  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan/ Eisessig (1 Gew.-%)): 0,11.

Beispiel 13a: N'-Bis(1-butylpentyl)-perylo[6,7-cde]-1,2-dithiin-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (LXV) und N,N'-Bis(1-butylpentyl)-perylo[1,12-bcd]-thiophen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (LXVI): Schwefel, 20 mg (0,63 mmol), wird in N,N'-Dimethylformamid, 10 ml, bei 80-90°C gelöst, und dann mit 1-Nitro-N,N'-bis(1-butylpentyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid), (XL), hergestellt nach Beispiel 1a, 100 mg (0,15 mmol), hergestellt analog Beispiel 1a, unter Argonatmosphäre bei 120-130°C 10 h lang umgesetzt, bis kein 1-Nitro-N,N'-bis(1-butylpentyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mehr dünnenschichtchromatographisch nachzuweisen ist. Dann wird das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus zwei Teilen

Wasser und einem Teil 2N Salzsäure, ca. 100 ml gegossen. Der entstehende dunkle Niederschlag wird filtriert und der Filterrückstand mit Wasser gewaschen. Dann wird der Filterrückstand bei 70°C getrocknet und chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan und dann aus Fraktion 1 an Kieselgel/ Petrolether (ca. 2 Liter) der überschüssige Schwefel entfernt. Anschliessend wird mit Trichlormethan eluiert.

1. Fraktion: Ausb. 42 mg (42%) (LXV), Schmp. >300°C;  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,63;
2. Fraktion: Ausb. 49 mg (47%) (LXVI) als leuchtend oranges Pulver, Schmp. > 300 °C,  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,54.

Beispiel 13b: N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-perylo[6,7-cde]-1,2-dithiin-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (LXVII) und N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-perylo[1,12-bcd]-thiophen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (LXVIII): Schwefel, 160 mg (4,9 mmol), wird in N-Methylpyrrolidon, 12 ml, bei 70°C gelöst, mit 1-Nitro-N,N'-Bis-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(dicarboximid), (XLI), 50 mg (0,62 mmol), hergestellt analog zu Beispiel 1b, unter Argon bei 130°C 75 min lang umgesetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch in Wasser, 150 ml, gegossen. Der entstehende dunkle Niederschlag wird filtriert und der anschliessend der Filterrückstand, mit Wasser gewaschen. Dann wird er bei 70°C getrocknet und chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet und dann aus Fraktion an Kieselgel/Petrolether (ca. 2 Liter) der überschüssige Schwefel entfernt. Anschliessend wird an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet.

1. Fraktion: Ausb. 130 mg (25%) (LXVII), Schmp. 158-160°C,  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,72;
2. Fraktion: Ausb. 295 mg (60%) (LXVIII) als leuchtend oranges Pulver, Schmp. 263-265°C,  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,67.

Beispiel 13c: Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-perylo[6,7-cde]-1,2-dithiin-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (LXIX) und N,N'-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-perylo[1,12-bcd]thiophen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (LXX): Schwefel, 24,0 mg (0,750 mmol) wird in N,N'-Dimethylformamid, 10 ml bei 90°C gelöst und 1-Nitro-N,N'-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid), (XLII), (hergestellt wie in Beispiel 1c) 100 mg (0,123 mmol), unter Argon bei 120°C 17 h lang umgesetzt bis kein 1-Nitro-N,N'-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) dünnenschichtchromatographisch nachzuweisen ist. Dann wird das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus zwei Teilen Wasser und einem Teil 2N Salzsäure, ca. 100 ml gegossen. Der entstehende dunkle Niederschlag wird filtriert, und anschliessend der Filterrückstand mit

Wasser gewaschen. Dann wird er bei 70 °C getrocknet und chromatographisch aufgearbeitet.

1. Fraktion: Ausb. 56 mg (55%) (LXIX), Schmp. >300°C, R<sub>f</sub> (Kieselgel, Trichlormethan): 0,36;

2. Fraktion: Ausb. 29 mg (30%) (LXX) als leuchtend oranges Pulver, Schmp. > 300°C; R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,32.

Beispiel 14a: N,N'-Bis-(1-hexylheptyl)-benzoperylen-1',2':3,4:9:10-hexacarbonsäure-1',2'-anhydrid-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (LXXI)

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid), hergestellt analog zu Chem. Ber.-121, 225-230, 1,50 g, (1,99 mmol), geschmolzenes Maleinsäureanhydrid (bei 95°C) und einige Milliliter Aceton, werden mit Chloranil, 970 mg (3,98 mmol) bei 125°C 4 Tage lang erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf ca. 30-40°C abgekühlt und in eine Mischung von Aceton und 2N Salzsäure, 250 ml, gegossen, und bei 25°C 12 h umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird anschliessend filtriert und der Filterrückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Der getrocknete Filterrückstand wird dann in Trichlormethan gelöst und chromatographisch an Kieselgel/ Trichlormethan aufgearbeitet. Als erste Fraktion werden das überschüssige Chloranil und N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) eluiert. Anschliessend wird die Chromatographie mit einer Mischung aus Trichlormethan und Eisessig (1-5 Gew.-%) fortgesetzt und (LXXI) eluiert. Ausb. 1,20 g (71%) (LXXI) als dunkelgelbes Pulver, Schmp. > 200°C (Zers.), R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan/Eisessig 10:1): 0,81.

Beispiel 14b: N,N'-Bis-(1-butylpentyl)-benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2'-anhydrid-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (LXXII):

N,N'-bis(1-Butylpentyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (hergestellt s.o.), 500 mg (0,779 mmol), geschmolzenes Maleinsäureanhydrid (bei 95°C) und einige Milliliter Aceton werden mit Chloranil, 380 mg (1,56 mmol) wie in Beispiel 14a umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 450 mg (77%) (LXXII) als leuchtend orangenes Pulver, Schmp. > 300°C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,00 - 0,12.

Beispiel 14c: N,N'-Bis-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2'-anhydrid-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (LXXIII):

N,N'-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (hergestellt s.o.), 300 mg (bei 95°C) und einige Milliliter Aceton werden mit Chloranil, 240 mg (0,984 mmol), wie in Beispiel 14a umgesetzt, und aufgearbeitet. Das Reaktionsgemisch wird chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan/Ethanol (10 Gew.-%) und dann an Kieselgel/Trichlormethan/Eisessig (10 Gew.-%) gereinigt. Ausb. 230 mg (67%) (LXXIII) als dunkelgelbes Pulver, Schmp. > 300 °C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan/Ethanol (10 Gew.-%)): 0,00 - 0,16.

Beispiel 15a: N,N'-Bis-(1-hexylheptyl)-benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2'-bis-carbethoxy-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (LXXIV):

(LXXI), 110 mg (0,127 mmol), hergestellt analog Beispiel 14a, gelöst in Tetrahydrofuran, und DBU, 60 mg (0,395 mmol), werden mit Ethyliodid, 100 mg (0,641 mmol), bei 25°C 12 h lang umgesetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch in Wasser, 150 ml, gegossen, und dann mit 2N Salzsäure schwach sauer eingestellt und bei 25°C 12 h lang umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, und der Filterrückstand getrocknet und anschliessend chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet.

Ausb. 100 mg (85%) (LXXIV) als leuchtend oranges Pulver, Schmp.: 273-275°C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,65.

Beispiel 15b: N,N'-Bis-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2'-bis-carbethoxy-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (LXXV):

(LXXIII), 50 mg (0,060 mmol), hergestellt analog Beispiel 14c, gelöst in Tetrahydrofuran, DBU, 35 mg (0,23 mmol), werden mit Ethyliodid, 45 mg (0,29 mmol), wie in Beispiel 15a umgesetzt und aufgearbeitet. Die chromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel/Trichlormethan/Ethanol (3 Gew.-%), Ausb.: 41 mg (78%) (LXXV) als dottergelbes Pulver, Schmp. > 300 °C, R<sub>f</sub> (Kieselgel/Trichlormethan): 0,24.

Beispiel 16: N,N"-Bis-(1-hexylheptyl)-N'-cyclohexyl-benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (LXXVI):

(LXXI), 100 mg (0,118 mmol), hergestellt analog Beispiel 14a, Cyclohexylamin, 114 mg (1,15 mmol), und Chinolin, 10 ml, werden bei 160°C 6h umgesetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch in 2N Salzsäure, 100 ml gegossen, und einige Stunden bei ca. 25 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird anschliessend abfiltriert und der Filterrückstand getrocknet und chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet.

Ausb.: 71 mg (66%) (LXXVI) als orangegelbes Pulver, Schmp. > 300 °C,

$R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,63.

Beispiel 17: N,N"-Bis-(1-hexylheptyl)-N'-2,5-di-tert.-butylphenylbenzopylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (LXXVII)

(LXXI), hergestellt analog Beispiel 14a, 60,0 mg (0,0710 mmol), 2,5-Di-tert.-butylanilin, 100 mg (0,488 mmol), und DCC, 75 mg (0,364 mmol), werden mit Trifluoressigsäure (1 Tropfen) bei Siedetemperatur ca. 24 h lang gekocht. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit Trichlormethan verdünnt, und dann mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Lösungsmittelphase wird von der wässrigen Phase abgetrennt, im Vakuum eingeengt und chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan, und dann Aluminiumoxid neutral/Petrolether/3% Trichlormethan) gereinigt. Ausb.: 50 mg (70%; Ausb. 50% nach 4 Tagen Reaktionszeit, wenn nur DCC oder nur Trifluoressigsäure verwendet wird) als leuchtend-gelber Feststoff, Schmp.: 285-287°C,  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,66.

Beispiel 18a: N,N"-Bis-(1-hexylheptyl)-benzopylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (LXXVIII):

(LXXI), hergestellt analog zu Beispiel 14a, 50 mg (0,060 mmol) und Kupfer(I)oxid, 40 mg (0,28 mmol), in Chinolin werden unter Argonatmosphäre bei 180 °C 4 h lang umgesetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf ca. 25-30°C abgekühlt, in 2N Salzsäure gegossen, und bei ca. 25-30°C 12 h lang behandelt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet. Ausb.: 16 mg (36%) (LXXVIII) als gelbes bis orangefarbenes Pulver, Schmp. 289-291°C,  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,82.

Beispiel 18b: N,N"-Bis-(1-hexylheptyl)-benzopylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (LXXVIII):

(LXXI), hergestellt analog Beispiel 14a, 50 mg (0,060 mmol), Kupferpulver, 40 mg (0,64 mmol) in 3-Picolin werden unter Argonatmosphäre bei Siedetemperatur 3 Tage lang umgesetzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf ca. 25-30 °C abgekühlt und auf in 2N Salzsäure gegossen, und bei 25-30°C 12 h lang behandelt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet. Ausb.: 21,3 mg (48%) (LXXVIII) als gelbes bis oranges Pulver, Schmp.: 289-291°C,  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,82.

Beispiel 19a: N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-2-phenyl-benzo[4,10]anthra[1,9,8-cdef][1,2,4]triazolo[1,2-a]cinnolin-1,3-dion-5,6:11,12-bis(dicarboximid) (LXXIX):  
 N,N'-Bis-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (hergestellt s.o.), 100 mg, (0,133 mmol), 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion, 180 mg (1,03 mmol) und Chloranil, 32,5 mg (0,133 mmol), werden in getrocknetem Toluol 24 h lang bei Siedetemperatur umgesetzt. Anschliessend wird Toluol destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt und der Rückstand chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan und anschliessend an Kieselgel/Dichlormethan aufgearbeitet. Ausb.: 32 mg (25%) (LXXIX) als grüner Feststoff, Schmp. > 300 °C,  $R_f$  (Kieselgel/Trichlormethan): 0,32,  $R_f$  (Kieselgel/Dichlormethan): 0,56.

Beispiel 19b: N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-2-phenyl-benzo[4,10]anthra[1,9,8-cdef][1,2,4]triazolo[1,2-a]cinnolin-1,3-dion-5,6:11,12-bis(dicarboximid) (LXXIX) bzw. (XVI):  
 N,N'-Bis-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (hergestellt s.o.), 500 mg (0,665 mmol), para-Chloranil, 163 mg (0,665 mmol), in getrocknetem Toluol werden mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion, in 6 gewichtäquivalenten Portionen, je 139 mg (1,11 mmol), im Zeitabstand von ca. 2 h mit bei Siedetemperatur umgesetzt und 12 h bei Siedetemperatur weiter erhitzt. Anschliessend wird Toluol destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt und der Rückstand chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan und anschliessend an Kieselgel/Dichlormethan aufgearbeitet. Ausb.: 252 mg (41%) (LXXIX); bzw. als blaue Verbindung (XVI), worin  $R^1$  und  $R^2$  für N-1-Hexylheptyl, und  $R^4$  für Phenyl steht,  $R_f$  = 0,16 (CHCl<sub>3</sub>).

Beispiel 20: 11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid)-11,12-diisopropylester (LXXX) 11,12-Diaza-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9-tetracarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid) (LXXXI):  
 N,N'-Bis-(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (hergestellt s.o.), 100 mg (0,133 mmol), gelöst in 5 ml Toluol, 5,05 g (25 mmol) Diisopropylazodicarboxylat und 64 m (0,26 mmol) para-Chloranil werden bei 140°C eine Woche lang umgesetzt. Anschliessend wird chromatographisch an Kieselgel/Trichlormethan aufgearbeitet. (LXXX) und (LXXXI) werden im Massenspektrum mit der Masseneinheit: (LXXX) von 955 u, und (LXXXI) von 781 u identifiziert.

Beispiel 21: 11,12-Diaza-11,12-dihydrocoronen-2,3,5,6,8,9,11,12-octacarbon-säur -5,6-anhydrid-2,3;8,9-bis(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (LXXXII):

(LXXIX), hergestellt wie in Beispiel 19a, 250 mg (0,27 mmol), geschmolzenes Maleinsäureanhydrid, 10 g (102 mmol) und para-Chloranil, 132 mg (0,54 mmol) werden mit wenig Trichlormethan zum Zurückspülen von verdampftem Maleinsäureanhydrid bei 125°C vier Wochen lang umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan zum Entfernen der Edukte, anschliessend wird mit Dichlormethan/5% Eisessig eluiert. Ausbeute: 57%, R<sub>f</sub>-Wert: 0,0-0,6 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Beispiel 22: Zu einer Schmelze von 10 g N-Phenylmaleimid werden 0,5 g (0,66 mmol) N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) und 0,32 g (1,32 mmol) p-Chloranil gegeben. Diese Mischung wird mit wenig Chloroform versetzt und drei Tage auf 120°C erhitzt. Anschliessend wird mit wenig Chloroform versetzt und mit viel Methanol das Produkt ausgefällt. Nach Filtration erhält man 575 mg (94%) des gewünschten Produktes (Formel IXb, R<sup>4</sup> = Phenyl, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup> = 1-Hexylheptyl), R<sub>f</sub>-Wert (CHCl<sub>3</sub>) = 0,8.

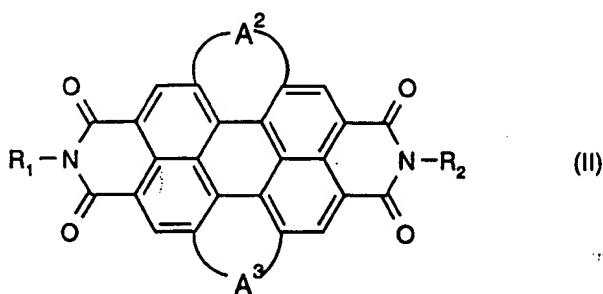
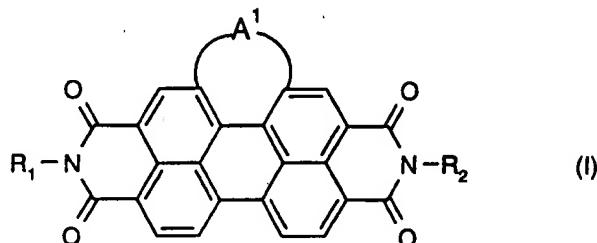
Beispiel 23: N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3;8,9-bis(dicarboximid)-11,12-dicarboximid (IXa)

1,00 g (1,17 mmol) N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3;8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid werden mit 6 g Imidazol vermischt. Anschliessend gibt man 4,57 g (47,16 mmol) fein pulverisierte Amidoschwefelsäure zu und röhrt den Ansatz vier Stunden unter einer Argonatmosphäre in einem Ölbad bei einer Ölbadtemperatur von 160°C. Nach wenigen Minuten beginnt eine merkliche Reaktion, wobei sich der Ansatz deutlich erkennbar von dunkelgelb nach braun verfärbt. Nach Beendigung der Reaktion lässt man langsam abkühlen, spült den Ansatz mit 400 ml 2N Salzsäure aus dem Kolben und röhrt noch etwa eine Stunde bei Raumtemperatur. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht noch mit 200 ml Wasser ab, trocknet über Nacht bei 120°C im Trockenschrank. Das so erhaltene Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst, auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und anschliessend mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Aceton (15:1) chromatographiert. Dabei wird das Produkt nach Abtrennung eines gelbgrün fluoreszierenden Vorlaufs als breite, rotgelbe Bande erhalten. Zur weiteren Reinigung wird der Farbstoff noch über ein neutrales Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Aceton (15:1) chromatographiert. Die erhaltene Lösung wird eingeeengt, und nach dem Abkühlen wird der Farbstoff langsam mit Methanol ausgefällt. Der

erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und bei 80°C in einer Atmosphäre unter verminderter Druck getrocknet. Man erhält 0,83 (84%) eines hellgelb leuchtenden Pulvers mit einem Schmelzpunkt von > 260°C (Zersetzung).  $R_f$  (Chloroform/Aceton 15:1): 0,74. Fluoreszenz (Chloroform, korrigiert):  $\lambda_{\text{max.}}$  (rel. Intensität) = 481 nm (0,99), 508 (1,00), 550 (0,56). Fluoreszenzquantenausbeute (Chloroform):  $\phi = 49\%$ , bezogen auf Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuretetramethylester (100%) als Standard.

## Patentansprüche

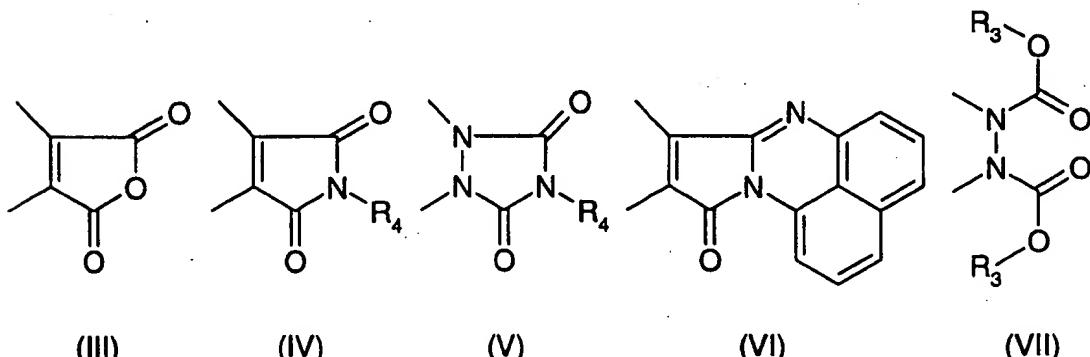
## 1. Kernerweiterte Perylenbisimide der allgemeinen Formeln (I) und (II)



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl, oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>Aryl stehen, und

$A^1$  und  $A^3$  unabhängig voneinander für -S-, -S-S-, -CH=CH-,  $R^3OOC-C(-)=C(-)-COOR^3$ , -N=N- oder  $-N(R^4)-$  steht, oder für eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den organischen Resten der Formeln (III), (IV), (V), (VI) und (VII)



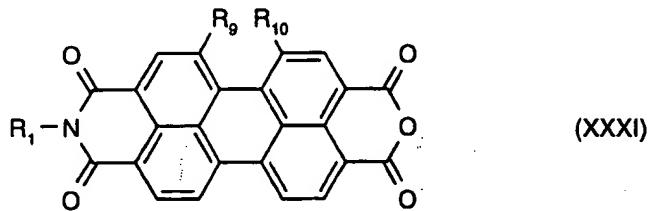
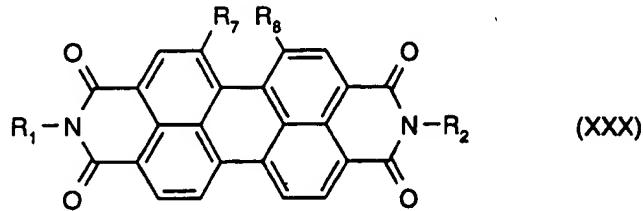
worin

$R^3$  für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl, und

$R^4$  für unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, -CO-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl, -CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkylcarbonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)-Ester stehen, und

$A^2$  für eine Verbindung der Formeln (III), (IV) oder (V) steht.

2. Perylenbisimide der Formel (XXX) und Perylen-monoanhydrid-monoimide der Formel (XXXI)

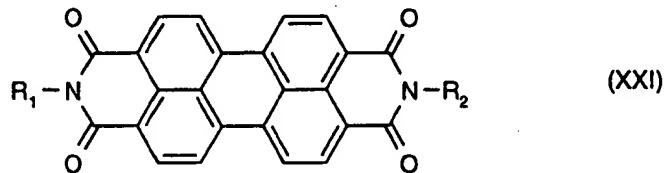


worin

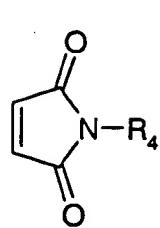
$R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $NO_2$ ,  $PO(OR^{11})(OR^{12})$ ,  $Br$ ,  $NH_2$  oder  $N(R^{11}R^2)_2$ , worin  $R^{11}$  und  $R^{12}$  unabhängig voneinander für einen unter  $R^2$  gemäss Anspruch genannten Rest stehen, und

$R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $NO_2$ ,  $NH_2$  oder  $N(R^{11}R^2)_2$  stehen.

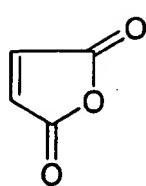
3. Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden (I) gemäss Anspruch 1, worin  $A^1$  für  $A^4$  steht, worin  $A^4$  für eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den organischen Resten der Formeln (III), (IV), (V), (VII) und -N=N- steht, durch Diels-Alder Reaktion eines Dien mit einem Dienophil bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dien Perylenbisimide der Formel (XXI)



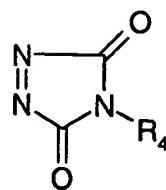
und als Dienophil eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Verbindungen der Formeln (XXII), (XXIII) und (XXIV)



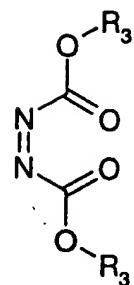
XXII



(XXIIa)



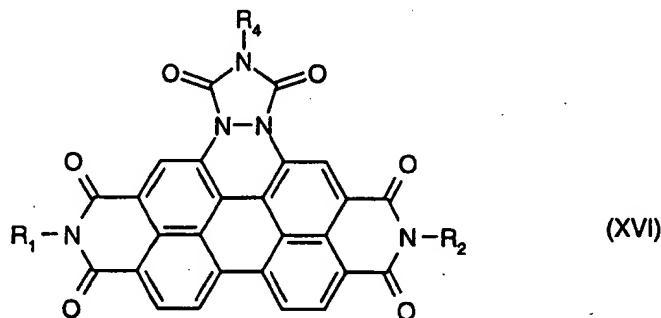
(XXIII)



(XXIV)

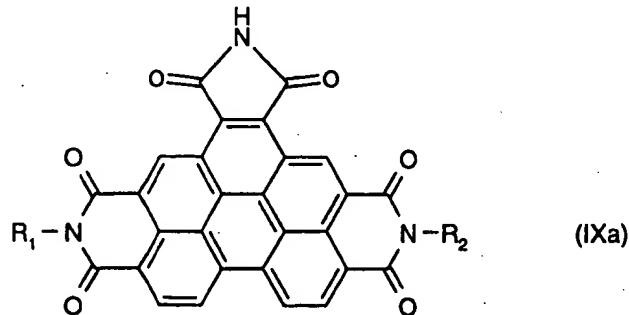
zur Reaktion bringt.

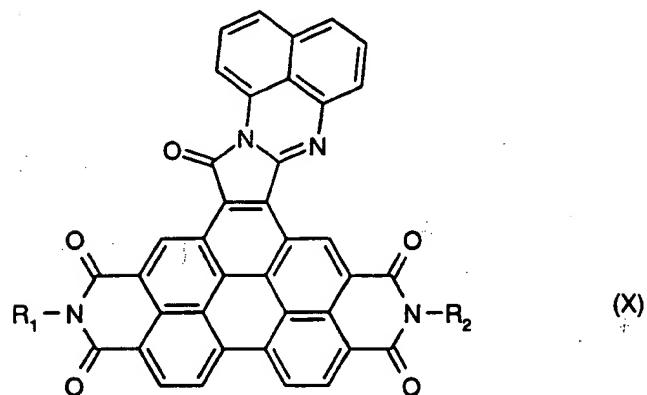
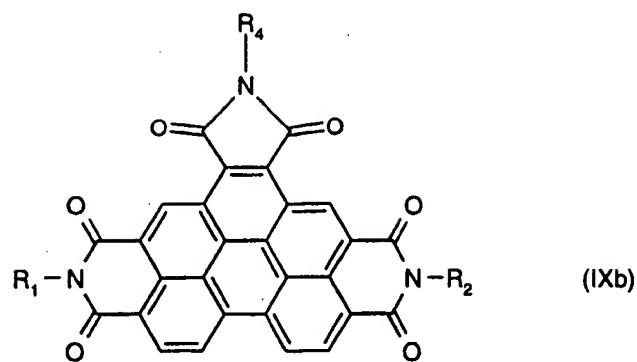
4. Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden (II) nach Anspruch 1, worin A<sup>2</sup> für einen organischen Rest der Formeln (III), (IV) oder (V) und A<sup>1</sup> für (V) steht, durch Diels-Alder Reaktion eines Dien mit einem Dienophil bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, dass man (a) als Dienophil ein Perylenbisimid der Formel (XXI) gemäss Anspruch 3 und als Dien eine Verbindung der Formel (XXII), (XXIIa), (XXIII) oder (XXIV) gemäss Anspruch 3 oder (b) als Dienophil ein Perylenbisimid der Formel (XVI)



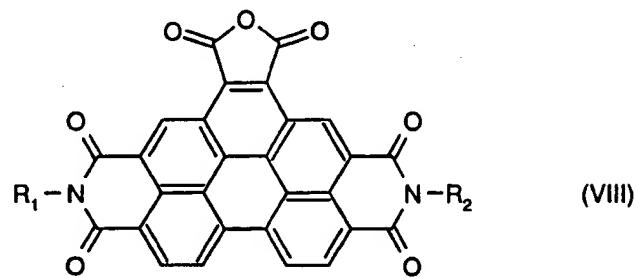
und als Dien eine Verbindung der Formel (XXII), (XXIIa) oder (XXIII) gemäss Anspruch 3 einsetzt.

5. Verfahren zur Herstellung von Perylenbisimiden der Formeln (IXa), (IXb) oder (X)



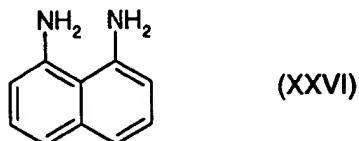


dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel (VIII)



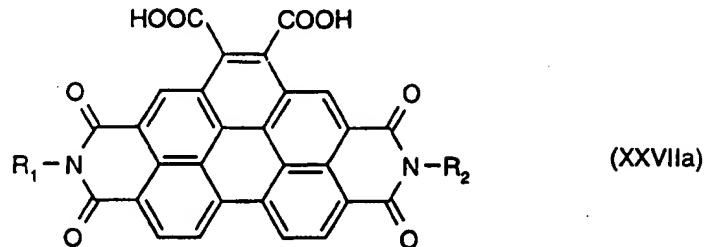
mit

- a)  $\text{NH}_3$ , oder Amidoschwefelsäure, oder
- b) einem primären Amin der Formel (XXV),  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^4$ , oder
- c) einem primären Diamin der Formel (XXVI)



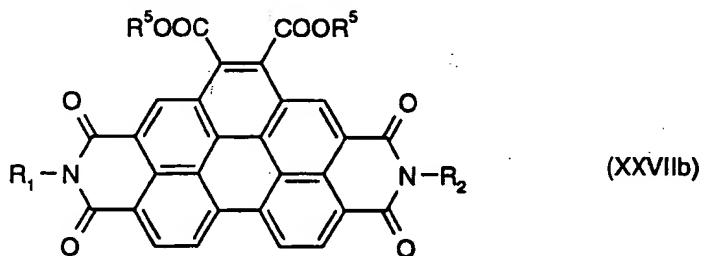
zur Reaktion bringt.

## 6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (XXVIIa)



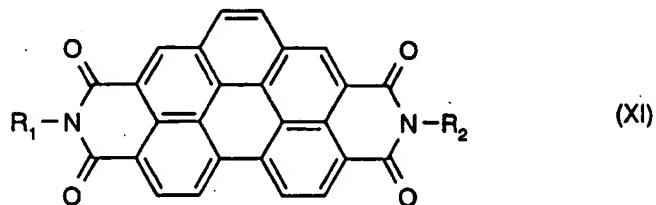
durch Hydrolyse eines Anhydrids, dadurch gekennzeichnet, dass man als Anhydrid eine eine Verbindung der Formel (VIII) nach Anspruch 5 einsetzt und diese mit einer Säure oder einer Base, bevorzugt in wässrigem Milieu, zur Reaktion bringt.

## 7. Verfahren zur Herstellung von Diester-Derivaten (XXVIIb)



durch Veresterung einer Dicarbonsäure, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dicarbonsäure eine Verbindung der Formel (XXVIIa) nach Anspruch 6 einsetzt und diese mit einem Alkohol der Formel (XXVIII), HO-R<sup>5</sup> oder einem Alkylhalogenid der Formel (XXIX), Hal-R<sup>5</sup>, worin R<sup>5</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>Cycloalkyl steht, in Gegenwart einer Säure oder einer Base zur Reaktion bringt.

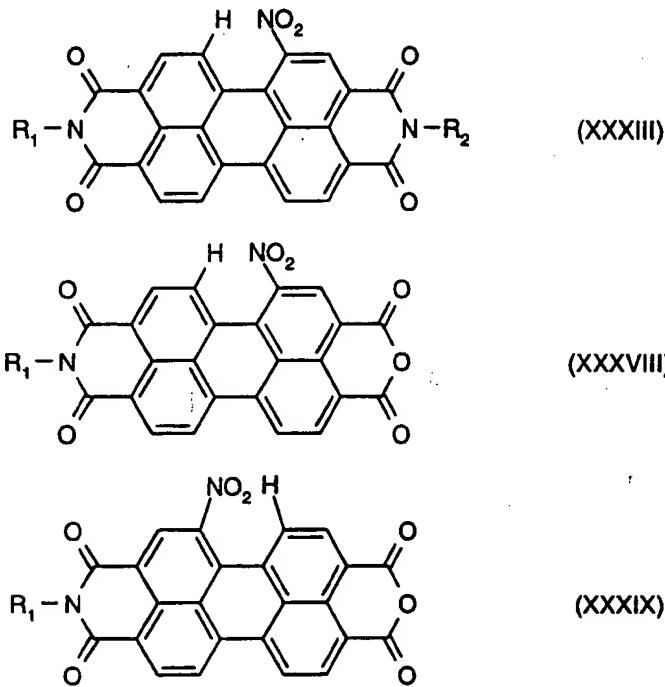
## 8. Verfahren zur Herstellung der Perylenbisimide der Formel (XI)



durch Decarboxylierung eines Dicarbonsäure oder eines Anhydrids mit Kupfer oder einer kupferhaltigen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dicarbonsäure die Verbindung der Formel (XXVIIa) nach Anspruch 6 oder als Anhydrid die Verbindung

(VIII) nach Anspruch 5 einsetzt und diese in Gegenwart eines Lösungsmittels zur Reaktion bringt.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (XXXIII), (XXXVIII) und (XXXIX)



dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (XXI) nach Anspruch 3, oder eine Verbindung (XXXI) nach Anspruch 2, worin  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  für Wasserstoff stehen, mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  in Gegenwart eines Lösungsmittels zur Reaktion bringt.

10. Verwendung der erfindungsgemäßen Perylene (I) oder (II) nach Anspruch 1 sowie (XXX) oder (XXXI) nach Anspruch 2, als Farbmittel zur Masse-Färbung von Polymeren, als Küpenfarbstoffe, als Beizenfarbstoffe, zur Herstellung von Farben, Lacken, insbesondere Automobil-lacken, Anstrichstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten, insbesondere zum Einsatz in Tintenstrahldruckern, für Mal- und Schreib-Zwecke, sowie in der Elektrophotographie z.B. für Trockenkopiersysteme (Xerox-Verfahren) und Laserdrucker, für Sicherheitsmarkierungs-Zwecke, als Zusatz zu Farbmitteln wie Pigmenten und Farbstoffen, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser Gegenstände über die Fluoreszenz, zur Frequenzumsetzung von Licht, zur Herstellung von passiven

Anzeigeel menten für viel rlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materialien, zur Feststoff-Fluoreszenz-Markierung, für dekorative und künstlerische Zwecke, zu Tracer-Zwecken, als Fluoreszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren, als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen, in Fluoreszenz-Solar-kollektoren, in Fluoreszenz-aktivierten Displays, in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen, zur Materialprüfung, in Photoleitern, in fotografischen Verfahren, in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern enthalten, in Chemolumineszenzsystemen, in Lumineszenzimmun-assays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren, als Signalfarben, in Farbstoff-Lasern, als optisches Speichermedium, als Rheologieverbesserer, als NIR-Farbstoffe und zur Modifizierung anorganischer Feststoffe.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 99/07614

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D471/22 C09B5/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>LANGHALS H: "CYCLIC CARBOXYLIC IMIDE STRUCTURES AS STRUCTURE ELEMENTS OF HIGH STABILITY. NOVEL DEVELOPMENTS IN PERYLENE DYE CHEMISTRY" HETEROCYCLES, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, vol. 40, no. 1, 1 January 1995 (1995-01-01), pages 477-500, XP000653314 ISSN: 0385-5414 cited in the application * siehe S. 478, Beisp.3 a-h, siehe S. 493, Beisp. 16,20 * the whole document</p>	1-10
X	<p>—/—</p>	2,10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the International filing date  
"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

29 February 2000

05/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5810 Patentstaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. 31 651 890 nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stellmach, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PCT/EP 99/07614

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SEYBOLD G ET AL: "NEW PERYLENE AND VIOLETHRONE DYESTUFFS FOR FLUORESCENT COLLECTORS" DYES AND PIGMENTS, GB, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS. BARKING, vol. 11, no. 4, 1 January 1989 (1989-01-01), pages 303-317, XP000084462 ISSN: 0143-7208 * siehe S.308, Beisp. 5 * the whole document	1-10
X		2,10
Y	US 4 937 164 A (DUFF JAMES M ET AL) 26 June 1990 (1990-06-26) the whole document	1-10
Y	ZANDER, M.: "Reaktionen mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion" CHEMIKER-ZEITUNG, vol. 99, no. 2, 1975, pages 92-93, XP000872276 HEIDELBERG cited in the application the whole document	1-10
Y	SOLOMENTSEVA, T.I. ET AL.: "Chemistry of Perylene. High-temperature Sulfurisation of BAY-substituted Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Acids" J.ORG.CHEM.USSR, vol. 22, 1986, pages 943-946, XP000872255 MOSCOW cited in the application the whole document	1-10
Y	EP 0 039 085 A (LANGHALS HEINZ DR) 4 November 1981 (1981-11-04) the whole document	1-10
Y	DEMIG, S. ET AL.: "Leichtlösliche, lichtechte Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe" CHEM.BER., vol. 121, 1988, pages 225-2230, XP000881317 WEINHEIM the whole document	1-10
X		2,10
		-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PCT/EP 99/07614

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	QUANTE H ET AL: "SYNTHESIS OF SOLUBLE PERYLENEBISAMIDINE DERIVATIVES. NOVEL LONG-WAVELENGTH ABSORBING AND FLUORESCENT DYES" CHEMISTRY OF MATERIALS, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, vol. 9, no. 2, 1 February 1997 (1997-02-01), pages 495-500, XP000671729 ISSN: 0897-4756 the whole document	1-10
X	EP 0 638 613 A (CIBA GEIGY AG) 15 February 1995 (1995-02-15) * siehe S.4, Formel VIII und Beispiele 1-5 * the whole document	2,10
X	US 5 645 965 A (ALLEN CHARLES G ET AL) 8 July 1997 (1997-07-08) * siehe Sp. 1, Formel 2 * the whole document	2,10
X	KAISER ET AL: "Synthese von nichtsymmetrisch substituierten Perylen-Fluoreszenzfarbstoffen" CHEMISCHE BERICHTE, DE, VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM, vol. 124, no. 3, 1991, pages 529-535-535, XP002110435 ISSN: 0009-2940 the whole document	2,10
X	NAGAO, Y. ET AL.: "Synthesis and Properties of N-alkyl-N'-aryl-3,4:9,10-Perylenebis(dicarboximide)" DYES AND PIGMENTS, vol. 5, 1984, pages 171-188, XP000881349 BARKING, ESSEX the whole document	2,10
X	NAGAO, Y. ET AL.: "Synthesis of unsymmetrical Perylenebis(dicarboximide) derivatives" CHEMISTRY LETTERS, - 1979 pages 151-154, XP000881254 TOKYO * siehe S. 151, Beisp. 5-9, S.151 Beisp. 4a-e * the whole document	2,10

-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 99/07614

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>GEERTS Y ET AL:          "QUATERRYLENEBIS(DICARBOXIMIDE)S: NEAR          INFRARED ABSORBING AND EMITTING DYES"          JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, GB, THE          ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE,          vol. 8, no. 11, November 1998 (1998-11),          pages 2357-2369, XP000803180          ISSN: 0959-9428          the whole document</p> <hr/>	1-10
P,X	<p>EP 0 896 964 A (CIBA GEIGY AG)          17 February 1999 (1999-02-17)          the whole document</p> <hr/>	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l	Int'l Application No
PCT/EP 99/07614	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4937164	A	26-06-1990	JP	2513908 B	10-07-1996
			JP	3042670 A	22-02-1991
EP 0039085	A	04-11-1981	DE	3016764 A	05-11-1981
EP 0638613	A	15-02-1995	DE	59407520 D	04-02-1999
			JP	7089962 A	04-04-1995
			US	5508137 A	16-04-1996
US 5645965	A	08-07-1997	CA	2201418 A	08-02-1998
			EP	0826740 A	04-03-1998
			JP	10133403 A	22-05-1998
EP 0896964	A	17-02-1999	JP	11124382 A	11-05-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen  
PCT/EP 99/07614

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D471/22 C09B5/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	LANGHALS H: "CYCLIC CARBOXYLIC IMIDE STRUCTURES AS STRUCTURE ELEMENTS OF HIGH STABILITY. NOVEL DEVELOPMENTS IN PERYLENE DYE CHEMISTRY" HETEROCYCLES, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, Bd. 40, Nr. 1, 1. Januar 1995 (1995-01-01), Seiten 477-500, XP000653314 ISSN: 0385-5414 in der Anmeldung erwähnt * siehe S. 478, Beisp.3 a-h, siehe S. 493, Beisp. 16,20 * das ganze Dokument	1-10
X	* siehe S. 478, Beisp.3 a-h, siehe S. 493, Beisp. 16,20 * das ganze Dokument	2,10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere Bedeutung anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitgehört erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetauscht)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nebensächlich ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

29. Februar 2000

05/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentamt 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stellmach, J

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen  
PCT/EP 99/07614

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	SEYBOLD G ET AL: "NEW PERYLENE AND VIOLANTHRONE DYESTUFFS FOR FLUORESCENT COLLECTORS" DYES AND PIGMENTS, GB, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS. BARKING, Bd. 11, Nr. 4, 1. Januar 1989 (1989-01-01), Seiten 303-317, XP000084462 ISSN: 0143-7208	1-10
X	* siehe S.308, Beisp. 5 * das ganze Dokument	2,10
Y	US 4 937 164 A (DUFF JAMES M ET AL) 26. Juni 1990 (1990-06-26) das ganze Dokument	1-10
Y	ZANDER, M.: "Reaktionen mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion" CHEMIKER-ZEITUNG, Bd. 99, Nr. 2, 1975, Seiten 92-93, XP000872276 HEIDELBERG in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
Y	SOLOMENTSEVA, T. I. ET AL.: "Chemistry of Perylene. High-temperature Sulfurisation of BAY-substituted Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Acids" J.ORG.CHEM.USSR, Bd. 22, 1986, Seiten 943-946, XP000872255 MOSCOW in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
Y	EP 0 039 085 A (LANGHALS HEINZ DR) 4. November 1981 (1981-11-04) das ganze Dokument	1-10
Y	DEMIG, S. ET AL.: "Leichtlösliche, lichtstabile Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe" CHEM. BER., Bd. 121, 1988, Seiten 225-2230, XP000881317 WEINHEIM	1-10
X	das ganze Dokument	2,10
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inta.   Alterszeichen

PCT/EP 99/07614

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	QUANTE H ET AL: "SYNTHESIS OF SOLUBLE PERYLENEBISAMIDINE DERIVATIVES. NOVEL LONG-WAVELENGTH ABSORBING AND FLUORESCENT DYES" CHEMISTRY OF MATERIALS, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, Bd. 9, Nr. 2, 1. Februar 1997 (1997-02-01), Seiten 495-500, XP000671729 ISSN: 0897-4756 das ganze Dokument	1-10
X	EP 0 638 613 A (CIBA GEIGY AG) 15. Februar 1995 (1995-02-15) * siehe S.4, Formel VIII und Beispiele 1-5 * das ganze Dokument	2,10
X	US 5 645 965 A (ALLEN CHARLES G ET AL) 8. Juli 1997 (1997-07-08) * siehe Sp. 1, Formel 2 *das ganze Dokument	2,10
X	KAISER ET AL: "Synthese von nichtsymmetrisch substituierten Perylen-Fluoreszenzfarbstoffen" CHEMISCHE BERICHTE, DE, VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM, Bd. 124, Nr. 3, 1991, Seiten 529-535-535, XP002110435 ISSN: 0009-2940 das ganze Dokument	2,10
X	NAGAO, Y. ET AL.: "Synthesis and Properties of N-alkyl-N'-aryl-3,4:9,10-Perylenebis(dicarboximide)" DYES AND PIGMENTS, Bd. 5, 1984, Seiten 171-188, XP000881349 BARKING, ESSEX das ganze Dokument	2,10
X	NAGAO, Y. ET AL.: "Synthesis of unsymmetrical Perylenebis(dicarboximide) derivatives" CHEMISTRY LETTERS, - 1979 Seiten 151-154, XP000881254 TOKYO * siehe S. 151, Beisp. 5-9, S.151 Beisp. 4a-e * das ganze Dokument	2,10

-/-

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Jetztes Ablenzen  
PCT/EP 99/07614

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	GEERTS Y ET AL: "QUATERRYLENEBIS(DICARBOXIMIDE)S: NEAR INFRARED ABSORBING AND EMITTING DYES" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, GB, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, Bd. 8, Nr. 11, November 1998 (1998-11), Seiten 2357-2369, XP000803180 ISSN: 0959-9428 das ganze Dokument	1-10
P,X	EP 0 896 964 A (CIBA GEIGY AG) 17. Februar 1999 (1999-02-17) das ganze Dokument	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inventor	Inseln Albenzeichen
PCT/EP 99/07614	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4937164 A	26-06-1990	JP	2513908 B	10-07-1996
		JP	3042670 A	22-02-1991
EP 0039085 A	04-11-1981	DE	3016764 A	05-11-1981
EP 0638613 A	15-02-1995	DE	59407520 D	04-02-1999
		JP	7089962 A	04-04-1995
		US	5508137 A	16-04-1996
US 5645965 A	08-07-1997	CA	2201418 A	08-02-1998
		EP	0826740 A	04-03-1998
		JP	10133403 A	22-05-1998
EP 0896964 A	17-02-1999	JP	11124382 A	11-05-1999